ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

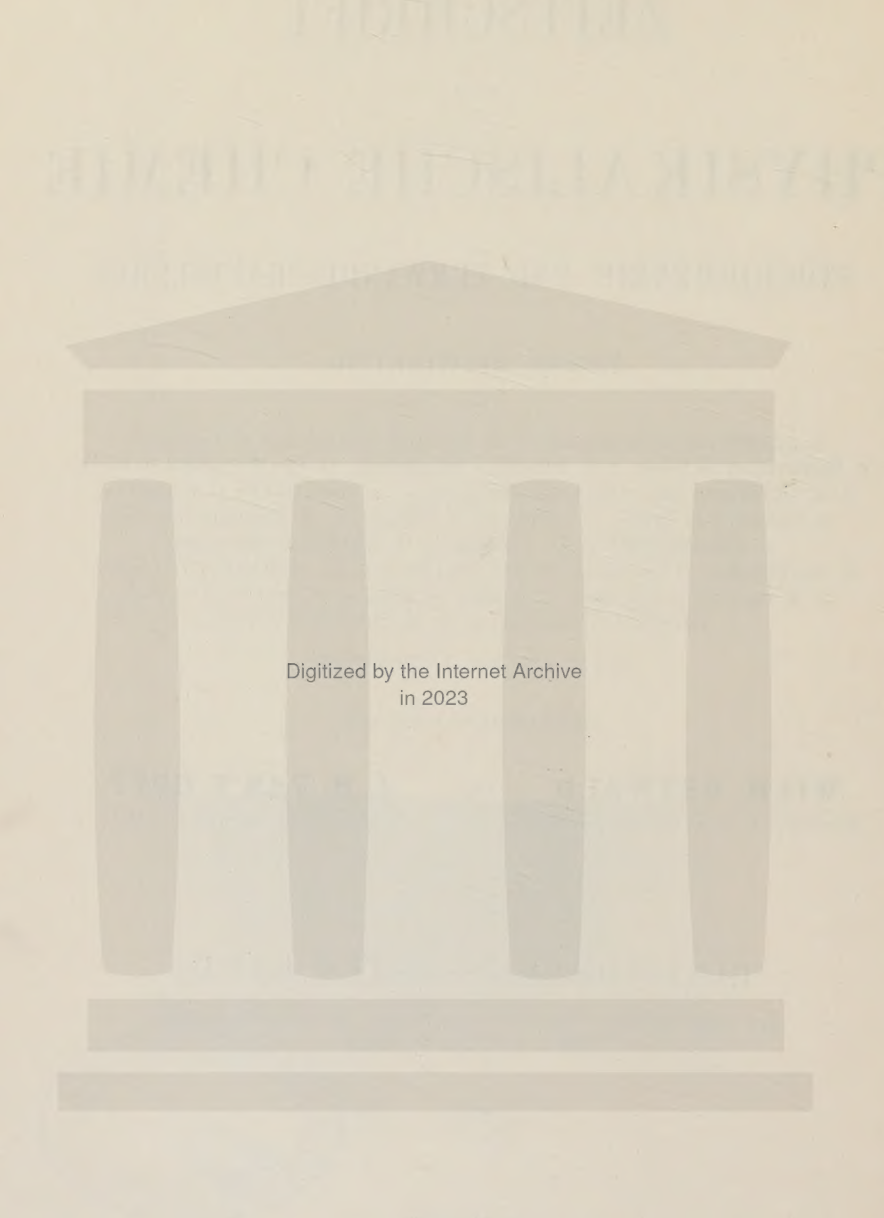
EINUNDDREISSIGSTER BAND.

MIT DEM BILDNIS VON J. H. VAN'T HOFF IN HELIOGRAVÜRE
UND 34 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1899.



Jacobus Henricus van't Hoff.

Wenn man auf einem schwierigen und langen Wege ein erhebliches Stück zurückgelegt hat, so bleibt man gern auf kurze Zeit stehen, um einen Rückblick auf das Überwundene zu werfen und zu neuem Steigen die Kräfte zu sammeln.

Als ein solcher Augenblick der Sammlung und Ruhe soll der Tag betrachtet werden, an welchem ein Vierteljahrhundert vergangen ist, seitdem J. H. van't Hoff sich das äussere Zeichen des selbständigen Forschers, den Doktorgrad erworben hat. Nicht als der Abschluss der unvergleichlich glänzenden und erfolgreichen Laufbahn, die er zurückgelegt hat, sondern als ein gern ergriffener Anlass, einen prüfenden Blick über das Erreichte zu werfen, soll uns dieser Tag gelten. Wer möchte zu sagen versuchen, wohin unser Jubilar uns noch voranschreiten wird, welche Dunkelheiten er erhellen und welche Hilfsmittel der Forschung er uns an die Hand geben wird, da er in rüstigster Manneskraft vor uns steht und von der dauernden Lust am Schaffen, die ihn beseelt, uns immer neue Zeugnisse giebt?

Jacobus Henricus van't Hoff ist am 30. August 1852 in Rotterdam als Sohn eines praktischen Arztes geboren und hat in dieser Stadt die „Hoogere Burgerschool", eine lateinlose Anstalt, die etwa der deutschen Realschule entspricht, besucht und durchgemacht. Für die landläufige Behauptung, dass die Schüler solcher Anstalten denen der klassischen Gymnasien zwar anfänglich an Kenntnissen in den Naturwissenschaften überlegen seinen, dass aber der Unterschied sich sehr bald zu Gunsten der letzteren verschiebe, bietet dieser Fall keinen Beleg.

Im Jahre 1869 bezog van't Hoff das Polytechnikum zu Delft, dessen dreijährigen Kursus als „Technoloog“ er in zwei Jahren erledigte. An der Universität Leiden wurde er dann zufolge ministerieller Entscheidung ohne die übliche Zulassungsprüfung aufgenommen, womit die letzte Gelegenheit für ihn verschwand, den „Segen der klassischen Bildung“ an sich zu erfahren[1]).

In Leiden bestand er 1872 das Kandidatenexamen. Er setzte seine Studien in Bonn unter Kekulé und in Paris unter Würtz fort. Mit einer Dissertation „Bijdrage tot de kennis van Cyaanazijnzuur en Malonzuur“ erwarb er sich als Schüler Mulders am 22. Dezember 1874 den Grad eines Doktors der Wis- en Natuurkunde an der Universität Utrecht.

Seine Lehrthätigkeit begann van't Hoff im Jahre 1876 als Dozent der Physik an der Tierarzeneischule zu Utrecht. 1877 ging er als Lektor der Chemie nach Amsterdam; im folgenden Jahre wurde er daselbst zum Professor ernannt. Nachdem 1887 eine Berufung nach Leipzig sich zerschlagen hatte, wurde er 1894 als Professor und Akademiker nach Berlin berufen. In dieser Stellung befindet er sich noch heute.

Dies ist in kurzen Zügen das äussere Bild des wissenschaftlichen Lebens van't Hoffs.

Die innere Entwickelung lässt sich an den Schriften verfolgen, die er seit seiner Doktordissertation veröffentlicht hat. Man sieht deutlich, wie er seine ersten Anregungen von den Männern empfängt, deren Einfluss er sich anvertraut hat, und wie dann mehr und mehr die Eigentümlichkeiten seines wissenschaftlichen Charakters in den Vordergrund treten. Nicht im Widerspruch mit jenen Jugendarbeiten, sondern in ununterbrochener Stetigkeit entwickelt sich vor uns der glänzende Geist, unter dessen Führung grosse neue Gebiete der Wissenschaft entstanden sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. 9, 477. 1892.

Die ersten Arbeiten sind, wie es bei einem Schüler von Kekulé und Würtz nicht anders sein konnte, organischer Natur und unterscheiden sich nicht wesentlich von vielen ähnlichen. Sehr frühzeitig aber sehen wir ihn die gebräuchlichen Grenzen des Gebietes überschreiten und neue, weitreichende Schritte wagen. Als eine unmittelbare Fortbildung Kekuléscher Anregungen darf man seine Ausdehnung der Strukturformeln auf den dreidimensionalen Raum ansehen. Noch während er bei Mulder in Utrecht organisch-synthetischen Arbeiten oblag, veröffentlichte er im Jahre 1874 in holländischer Sprache eine erste, nur 11 Seiten lange Mitteilung über Strukturformeln im Raume, die im folgenden Jahre unter dem Titel „La chimie dans l'espace“ in der Stärke von 44 Seiten erschien und zwei Jahre später, begleitet von einer Vorrede von J. Wislicenus, ins Deutsche übersetzt wurde.

Die Aufnahme dieser Arbeit war eine sehr verschiedene. Während Wislicenus die Betrachtungen mit grosser Wärme als einen wichtigen Fortschritt begrüsste, zog auf der anderen Seite Kolbe, welcher schon in der Strukturchemie eine schwere Verirrung sah, die gröbsten Register seiner Polemik und verschmähte nicht, van't Hoffs Stellung an der Tierarzneischule zu ungehobelten Witzen über die Berechtigung seiner Mitarbeit an der Chemie zu verwerten.

Auch auf die unbefangeneren Chemiker war die Wirkung jener Gedanken zunächst nur eine sehr geringe. Van't Hoff hatte bekanntlich sich die Frage gestellt, ob die übliche Darstellung der chemischen Formeln in der Ebene des Papiers genügend sein könne, und auf Grund der damals von niemand bezweifelten Annahme von der Realität der Atome mit Nein beantwortet. Die weitere Frage nach der Form, in welcher sich die räumlichen Beziehungen der Atome darstellen liessen, wurde für den Kohlenstoff durch das bekannte Tetraederschema beantwortet, welches seitdem einen so grossen Einfluss auf die Entwickelung der Wissenschaft ausgeübt hat.

Durch dieses Schema wurden namentlich zwei Zusammenhänge klargelegt; einerseits die Beziehung zwischen dem Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms und der optischen Drehung, andererseits das Auftreten von Isomeren gleicher Struktur in dem Falle der Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die mit lauter verschiedenen Radikalen verbunden sind. Der typische Fall dieser Isomerie ist der der Fumar- und Maleïnsäure.

In der Aufdeckung dieser Zusammenhänge lag denn auch die Bedeutung des neuen Gedankens. Die Atomhypothese hat in ihrer Anwendung auf die spezielleren Eigentümlichkeiten der chemischen Verhältnisse eine Unzahl von Sonderhypothesen entstehen lassen, deren Dauer meist nicht sehr gross war, wenn sie auch sich zunächst den Bedürfnissen der Wissenschaft gut angepasst hatten. Dieses Schicksal der Vergänglichkeit hat ebensogut die Annahme elektrischer Ladungen verschiedenen Zeichens und Betrages erfahren, welche die Grundlage des elektrochemischen Dualismus von Berzelius gebildet hatte, wie die Kolbesche Annahme vom regierenden Kohlenstoffatom, dem die übrigen vorhandenen Atome unterthan waren, wenn auch beide Forscher durch ihre Hypothesen zu wichtigen Förderungen der Wissenschaft angeregt worden sind. Die Ursache dieses Schicksals liegt immer darin, dass die Analogien, welche durch eine derartige Hypothese dargestellt werden, nach einer gewissen Zeit erschöpft sind. Es treten dann neue Thatsachen ans Licht, wie die Verhältnisse der organischen Verbindungen im Falle der elektrochemischen Hypothese, welche die Analogie vermissen lassen, und dann entsteht gewöhnlich ein lebhafter Kampf zwischen den Anhängern der Hypothese, welche die Analogie künstlich aufrecht zu erhalten suchen, und den Gegnern, welche durch Beibringung widersprechender Fälle die Unzulänglichkeit der Hypothese weiter zu belegen sich bemühen.

Beide Phasen dieser immer wiederkehrenden Entwickelung

sind der Wissenschaft nützlich. Die erste, indem durch Ausarbeitung der Analogie grosse, meist vernachlässigt gewesene Gebiete der Wissenschaft neu erschlossen werden. Die Einseitigkeit, welche durch die Arbeit im Sinne der Hypothese entsteht, wird dann in der zweiten Phase durch die Gegner verbessert, indem diese durch Hervorhebung der widersprechenden Fälle das Gleichgewicht in der Entwickelung wieder herstellen. In solchem Sinne sind derartige Hypothesen sowohl im Leben wie im Sterben nützlich.

Van't Hoffs Hypothese vom tetraedrischen Kohlenstoffatom befindet sich durchaus noch in dem ersten Teile ihres Lebens. Sie hat durch die Anregung der Forschung in bestimmtem Sinne der Wissenschaft bereits sehr bedeutende Dienste geleistet und leistet sie noch täglich. Doch dienen vielleicht diese Betrachtungen dazu, die Stellungnahme der Fachgenossen zu erleichtern, wenn die Zeichen der zweiten Periode herannahen, von denen allerdings jetzt noch nichts zu bemerken ist.

Diesen grossen Erfolg der nunmehr fast ein Vierteljahrhundert alten Hypothese hat man vor allen Dingen darin zu suchen, dass zwei verschiedene thatsächliche Beziehungen durch sie dargestellt werden, der Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehung und die Isomerieverhältnisse. Die Möglichkeit, beide Erscheinungen durch dasselbe Bild darzustellen, beweist, dass die dem letzteren zukommenden Mannigfaltigkeitsverhältnisse ungewöhnlich viel Übereinstimmendes mit den wirklichen, rein chemischen Mannigfaltigkeitsverhältnissen der betrachteten Stoffe haben. Daher ist zu erwarten, dass die Erschöpfung der Analogien in diesem Falle viel später eintreten wird, als in anderen, ähnlichen Fällen, und dass die Theorie vom tetraedrischen Kohlenstoffatom noch lange als ausgezeichneter und sicherer Führer der Forschung dienen wird.

Von den beiden Beziehungen wurde zunächst die eine, die sich auf die Drehung der Polarisationsebene bezieht, eingehender verfolgt. Van't Hoff zeigte, dass die Thatsachen sich seiner

Theorie insofern ausgezeichnet anschlossen, als bei den aktiven Stoffen stets ein asymmetrisches Kohlenstoffatom annehmbar war. Umgekehrt gab es allerdings sehr zahlreiche Stoffe, an denen trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine Drehung nachweisbar war. Doch war auch hierfür eine vollkommen sachgemässe Erklärung vorhanden: von jeder aktiven Form musste es gemäss den Symmetrieverhältnissen die entgegengesetzte geben, und beide mussten bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen gleichzeitig und in gleicher Menge gebildet werden, so dass das entstehende Gemisch der beiden aktiven Stoffe seinerseits inaktiv erscheinen musste.

Es ist bekannt, in welchem riesigen Umfange die spätere Forschung diese Anschauungen bestätigt hat. Auch waren es zunächst die Anwendungen der Theorie van't Hoffs auf diesem Gebiete, welche ihr langsam Bahn brachen und Anerkennung verschafften. Von grösster Wichtigkeit war hierbei, dass der tiefste Kenner der Verhältnisse optisch aktiver Stoffe, H. Landolt, sich schon frühzeitig zu Gunsten der Theorie van't Hoffs aussprach und auf ihre merkwürdige Übereinstimmung mit den Thatsachen hinwies.

Die zweite Folgerung aus der Theorie van't Hoffs hat sich erst viel später entwickelt. Die wesentlichste Unterstützung hat dieser Gedanke seit 1887 durch J. Wislicenus gefunden, der nicht nur in einer Reihe glänzender eigener Arbeiten ihn weiter entwickelt und seine Fruchtbarkeit gezeigt hat, sondern auch zahlreiche Schüler zu Untersuchungen in gleicher Richtung angeregt und dadurch ein ungemein ausgedehntes Material zu Gunsten der Theorie beschafft hat. Während Wislicenus vorwiegend in dem Gebiete der „Stereoisomerie" ungesättigter Verbindungen gearbeitet hat, ist durch Emil Fischers ausgezeichnete Studien in der Zuckergruppe der Nachweis erbracht worden, dass auch die dort auftretenden sehr verwickelten Isomerieverhältnisse sich ohne Rest durch die gleiche Theorie darstellen lassen.

Ein derartiger Erfolg, vergleichbar dem, welchen van't Hoffs Lehrer Kekulé durch sein Benzolschema errungen hatte, wäre an sich schon eine ausreichende Grundlage für dauernden Ruhm gewesen. Aber noch wichtigeres war ihm auf einem anderen Gebiete zu leisten vorbehalten.

Schon im Jahre 1878, kurze Zeit nach der Veröffentlichung seiner „chimie dans l'espace“ liess van't Hoff ein merkwürdiges, wenig gekanntes Werk in zwei Bänden erscheinen, dem er den Titel „Ansichten über die organische Chemie“ gab, und das einen doppelten Zweck verfolgt.

Einerseits sollte es durch die strenge Durchführung der chemischen Systematik für die Darstellung der gesamten organischen Chemie einen unzweideutigen Kanon schaffen, in welchen sich die vorhandenen und die zu erwartenden Kenntnisse, jede an ihren bestimmten Ort, einordnen liessen. Diesem systematischen Gedanken brachte van't Hoff ein so weitgehendes Vertrauen entgegen, dass er die beschriebenen Verbindungen häufig mit der Formel allein bezeichnet und ihren Namen anzugeben unterlässt, denn „was Nomenklatur genannt wird, und für deren systematische Begründung mehrere Versuche angestellt wurden, ist eine überflüssige Sache geworden, sobald die Konstitution bekannt ist; dann ist die Formel der beste Name, eben deshalb werden derartige Versuche immer fehlschlagen.“ Die Schicksale der inzwischen von neuem angestellten Versuche der Nomenklatur scheinen dies Urteil zu bestätigen, wenn auch vielleicht nicht seine Begründung.

Andererseits strebte van't Hoff gleichzeitig, den Boden für eine bisher kaum beachtete Seite der organischen Chemie zu bereiten. Er stellte das chemische Problem in allgemeinster Gestalt in der Frage auf: Was wird unter bestimmten Umständen nach bestimmter Zeit die Folge des Zusammenbringens einer Verbindung mit bestimmten Mengen anderer, ebenfalls der chemischen Natur nach bekannten Verbindungen sein? und betont, dass die Ant-

wort eine qualitative, die Bestimmung der entstehenden Verbindungen ihrer Natur nach, und eine quantitative, die Bestimmung der von jeder in einer gewissen Zeit sich bildenden Menge sein muss. Die organische Chemie hatte sich so gut wie ausschliesslich mit der qualitativen Seite des Problems beschäftigt und die quantitative nur in roher Weise in Gestalt der Arbeitsbedingungen und der Ausbeuteangaben berücksichtigt. Diesem Mangel abzuhelfen, sieht nun van't Hoff als seine nächste und wichtigste Aufgabe an.

Schon in den „Ansichten“ entwickelt er die Grundgleichungen der chemischen Kinetik und der Gleichgewichtslehre unter Anwendung des Gesetzes von der Massenwirkung. Er ist allerdings nicht der erste hier, denn Harcourt und Esson, sowie Guldberg und Waage waren ihm in beiden Punkten vorausgegangen. Doch scheint er ganz selbständig auf seine Ansätze gekommen zu sein, und in seinen Händen entwickelten sie sich zu einer ungeahnten Fruchtbarkeit.

Denn van't Hoff stellte nicht nur die Forderung auf, dass die Dynamik der chemischen Vorgänge untersucht werden müsse, er war selbst einer der ersten, welcher die Ausfüllung der vorhandenen grossen Lücke unternahm. In unausgesetzter Arbeit hat er selbst daran sich bethätigt; auch gestatteten ihm inzwischen seine äusseren Thätigkeitsverhältnisse, Schüler heranzuziehen und so den Bau schneller zu fördern, als er es mit den eigenen Händen allein hätte thun können.

Die Frucht dieser Arbeiten sind seine 1884 in französischer Sprache erschienenen Études de Dynamique chimique. In der Einleitung zu diesem Werke, das abweichend von den „Ansichten“ eine weite Verbreitung und einen sehr grossen Einfluss gewonnen hat, werden die Gesichtspunkte des älteren Buches wieder aufgenommen und die beiden Aufgaben der wissenschaftlichen Chemie zwei verschiedenen Phasen der Entwickelung zugeteilt. Nachdem der beschreibende oder systematische Teil im wesentlichen bearbeitet ist, tritt der rationelle

oder kausale Teil in den Vordergrund. Die Fortschritte der Chemie in diesem Gebiete werden unterschieden in die, welche sich auf die physikalischen Eigenschaften (z. B. Lichtbrechung) und die chemischen (z. B. Esterbildungsgeschwindigkeit) beziehen; während für die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Konstitution und physikalischen Eigenschaften exakte und der Rechnung zugängliche Ausdrücke gefunden worden sind, lassen die chemischen Forschungen solche Zurückführungen der rohen Versuchsergebnisse auf rationelle Ausdrücke noch vermissen. Hier ist es, wo die Bemühungen unseres Forschers einsetzen, und es ist nichts weniger, als das ganze Gebiet der chemischen Dynamik, die Lehre von der Geschwindigkeit wie die vom chemischen Gleichgewicht, deren systematischen Aufbau er unternimmt.

Es kann hier nicht ausführlich entwickelt werden, in welchem Masse ihm dies gelungen ist; machen wir doch noch täglich von den Gedanken und Methoden Gebrauch, die in seinem Werke niedergelegt sind. Aber die wesentlichsten Züge des vorhandenen Fortschrittes müssen doch bezeichnet werden.

Der Ansatz der Grundgleichungen für die Kinetik und das Gleichgewicht erfolgt wesentlich auf dem Boden der Molekularhypothese, und es werden die mono-, di- und trimolekularen Reaktionen unterschieden. Dies geschieht im Gegensatz zu den älteren Formulierungen von Guldberg und Waage, bei denen bloss die wirksamen Mengen in Reaktionsäquivalenten in Rechnung gezogen worden waren. Die Entwickelung der Wissenschaft hat unserem Forscher hierin wesentlich Recht gegeben, und die von van't Hoff selbst nach dem Vorgange Horstmanns durchgeführte Anwendung der Energetik auf dieses Problem hat der ursprünglichen auf der Molekularhypothese beruhenden Begründung die zur Zeit sicherste Stütze gewährt.

Neben einer grossen Zahl von experimentellen Untersuchungen über die verschiedensten Probleme der chemischen Dynamik bringt das Buch theoretische Entwickelungen von

grösster Bedeutung und Fruchtbarkeit. Diese zeigen den Forscher von einer neuen Seite, die seitdem immer bedeutungsvoller in den Vordergrund tritt: als einen selbständigen Förderer der von allen Hypothesen unabhängigen Anwendung der Energetik oder Thermodynamik auf chemische Probleme. Wiewohl er angesichts der grossen und glänzenden Erfolge, die ihm die Anwendung der Atomhypothese durch seine kühne Erweiterung ihres Anschauungskreises gebracht hatte, sich immer wieder mit Vorliebe dieses für ihn so ergiebigen Hilfsmittels bedient, weiss er den wesentlich heuristischen Charakter desselben sehr wohl von den viel grössere Sicherheit bietenden Methoden der Thermodynamik zu unterscheiden. Die Ergebnisse, welche seine anschauende Phantasie im Lande der Molekeln gewann, hat er seitdem immer der Prüfung durch die Formeln der Energielehre unterzogen, und seine eigenen Entdeckungen sollten ihm bald ein Beispiel liefern, wie wichtig dies Verfahren im Verhältnis zum anderen werden kann und muss.

In der Anwendung der Thermodynamik auf die chemischen Probleme bewährt er alsbald die Meisterhand. Als Zeichen für die Weite seines Blickes und seine Fähigkeit, das wesentliche in der Fülle der Erscheinungen zu sehen, sollen nur die Formulierung der Beziehung zwischen chemischem Gleichgewicht und elektromotorischer Kraft, sowie sein berühmtes Prinzip des beweglichen Gleichgewichts genannt werden, welches die Beziehung zwischen der Änderung der Bedingungen eines Gebildes und der Beschaffenheit der Vorgänge ausspricht, die durch diese Änderungen im Gebilde hervorgerufen werden.

Die Wirkung des Buches war eine ähnliche, wie die seiner stereochemischen Ansichten: sie erfolgte nicht schnell, war aber um so tiefgreifender. Immer wieder wird die Forschung auch noch heute auf die Gedanken zurückgelenkt, die sich dort entwickelt finden, und der Umfang des Einflusses, den es auf die Zeit- und Arbeitsgenossen geübt hat, lässt sich auch nicht annähernd abschätzen.

Haben wir bisher zwei deutlich verschiedene Perioden in van't Hoffs wissenschaftlichen Forschungen erkennen können, die stereochemische und die chemisch-dynamische, so ist kurze Zeit später das Auftreten eines dritten grossen Abschnittes in seinen wissenschaftlichen Leistungen zu erkennen. Dieser ist durch die Entwickelung des Begriffes des osmotischen Druckes und die Aufstellung der Lösungsgesetze, die mit den Gasgesetzen die gleiche Gestalt haben, gegeben. Die ersten Mitteilungen hierüber finden sich in einer der schwedischen Akademie vorgelegten und 1885 in ihren Denkschriften abgedruckten Abhandlung. Bekannter ist die 1887 im ersten Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie gegebene Darstellung der gleichen Ideen.

Wieder ausgehend von molekularen Vorstellungen (deren Durchführung indessen in der Folge grosse Schwierigkeiten machte) über die Beschaffenheit gelöster Stoffe und geleitet von seiner ausserordentlichen Fähigkeit, in der einzelnen Erscheinung das Allgemeine und Wesentliche zu sehen, entwickelt van't Hoff aus den Beobachtungen von Traube und Pfeffer über die osmotischen Erscheinungen an Niederschlagsmembranen eine Theorie, die auf den Fortschritt der Chemie einen grösseren Einfluss geübt hat, als irgend eine seiner anderen Entdeckungen. Jene Beobachtungen waren ausserhalb der engsten Fachkreise kaum bekannt, und die populäre Geschichtsauffassung wird gern in der Erzählung von dem zufälligen Gespräch der beiden Amsterdamer Kollegen van't Hoff und de Vries auf einem Spaziergange über die botanischen Erscheinungen des Zellturgors die Grundlegung der Theorie vom osmotischen Druck erkennen. Es wird nicht in Abrede gestellt werden können, dass solche Umstände auf den Zeitpunkt, zu welchem ein wissenschaftlicher Gedanke reif wird, einen Einfluss ausüben mögen. Weiter aber geht der Einfluss schwerlich, denn die Wissenschaft besitzt in viel zu hohem Grade ihr eigenes Leben und ihre eigenen, unwiderstehlichen Entwickelungsgesetze, als dass ihr Gang

durch solche Zufälligkeiten bestimmt werden könnte. Sind doch die dieselben Thatsachen ihrerzeit durch ihren Entdecker Pfeffer keinem anderen als Clausius vorgelegt worden, der von allen Physikern jener Zeit vielleicht am ehesten in der Lage war, ihre allgemeine Bedeutung zu würdigen. Damals war der Keim auf unfruchtbaren Boden gefallen; kann man es denn für möglich halten, dass ein so wohl bereiteter Nährboden, wie der unseres Forschers, bei freiem Zutritt alles vorhandenen Wissens hätte keimfrei bleiben sollen?

Um die Bedeutung zu würdigen, welche die Lösungsgesetze für die Entwickelung der allgemeinen Chemie gehabt haben, genügt es nicht, darauf hinzuweisen, dass alle die Gesetze, die bisher für Gase bekannt waren, nunmehr auf gelöste Stoffe ausgedehnt werden konnten. Das ist unzweifelhaft richtig, aber es erschöpft keineswegs die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die unter das neue Gesetz fallen. Das Gebiet der Lösungen ist so unvergleichlich viel grösser und vielseitiger, als das der Gase, dass auch die Belehrung, die wir aus dem Lösungsgesetze gewonnen haben, in demselben Masse reicher und mannigfaltiger ist. Muss doch besonders betont werden, dass es bei Gasen nichts der elektrolytischen Dissociation Ähnliches giebt, deren Gesetze auch auf dem Grundgesetz van't Hoffs beruhen, sowie dass die chemischen Gleichgewichte viel leichter und verschiedenartiger sich bei Lösungen einstellen und beobachten lassen, als dies jemals bei Gasen möglich sein wird.

Um die Bedeutung der Lösungsgesetze klar zu machen, müsste man fast die ganze chemische Dynamik in Betracht ziehen. Elektrochemie, Physiologie, Photochemie, alle diese und zahlreiche andere Gebiete sind erst durch sie der eingehenden wissenschaftlichen Behandlung zugänglich geworden.

Obwohl die glänzende Bestätigung der Ideen van't Hoffs, die sich in der Entwickelung seiner Lehre vom tetraedrischen Kohlenstoffatom gezeigt hatte, das wissenschaftliche Publikum

darüber hätte belehren können, dass schon aus Gründen der Analogie den neuen Gedanken eine gute Zukunft prophezeit werden konnte, so wirkten sie doch zunächst namentlich in Verbindung mit der gleichzeitig durch Arrhenius entwickelten Lehre von der elektrolytischen Dissociation fast ebenso abschreckend auf die meisten Fachgenossen, wie seinerzeit das tetraedrische Kohlenstoffatom auf Kolbe und seine Schule gewirkt hatte. Widerspruch wurde an allen Seiten laut, und van't Hoff hatte seine Gedanken gegen sehr namhafte Gegner zu verteidigen. Glücklicherweise hatten sich die Umstände aber doch so weit geändert, dass es nicht mehr von wenigen unbefangeneren Forschern abhing, ob und in welchem Umfange von dem Fortschritt Notiz genommen wurde. Jene Erfolge hatten unserem Forscher bereits eine gesicherte Stellung unter den originalsten und erfolgreichsten Förderern der organischen Chemie verschafft, so dass über ihn nicht wohl mehr einfach zur Tagesordnung übergegangen werden konnte. Dann aber wurde unter seiner thätigen Mitwirkung um jene Zeit die Zeitschrift für physikalische Chemie gegründet, die sich ausser der allgemeinen Aufgabe der Förderung dieses Wissenszweiges die Vertretung der neuen Gedanken zur besonderen Aufgabe gemacht hatte. Hier wurden jene Kämpfe durchgefochten, hier wurden aber insbesondere die überreichen Früchte gesammelt und der wissenschaftlichen Welt zum Gebrauche dargeboten, welche auf dem von van't Hoff eroberten Boden alsbald in reichster Fülle geerntet wurden. Und wo könnte heute der Rückblick auf van't Hoffs beispiellos erfolgreiche Arbeit besser gefeiert werden, als in diesem Heim der physikalischen Chemie, der Zeitschrift, die von ihrem ersten Bande ab sich mit seinem Namen hat schmücken dürfen!

Das letzte Dezennium der Forscherthätigkeit van't Hoffs ist mit der Entwickelung und Pflege der unübersehbaren Gebiete ausgefüllt gewesen, die er der Forschung erschlossen hatte. In mehrfachen Neuauflagen seiner grundlegenden Werke,

sowie in anderen, die sich aus seiner Lehrthätigkeit an der Berliner Universität ergaben, hat er uns immer neue Gedankenschätze geschenkt. Er hat uns an umfassend angelegten und geduldig durchgeführten Experimentaluntersuchungen gezeigt, dass er die Kraft des weitreichenden Gedankens, die wir an ihm bewundern, immer wieder an dem täglichen Umgange mit der unerschöpflichen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen belebt, ungleich vielen anderen grossen Förderern der Theorie, denen diese persönliche Liebe zur unmittelbaren Wirklichkeit abgeht, und die darin die Grenzen ihrer Leistungen finden. In dieser Seite seines Wesens erkennen wir den wirklichen Chemiker, der er trotz aller Abstraktion immer geblieben ist. Dieser Seite seines Wesens verdankt er und verdanken wir, dass die Entwickelung seiner Gedanken sich so verhältnismässig schnell vollzogen hat, und dass die zu bestehenden Kämpfe zwar heftig genug waren, aber doch schneller zum Abschluss gebracht werden konnten, als es vielen anderen grossen Männern beschieden war. In dieser Seite seines Wesens finden wir endlich auch die Gewissheit, dass der heutige Tag nur eine Station, einen gelegentlichen Halt auf einer Entdeckungsreise bedeutet, deren letzte Ziele keiner von uns zu ahnen vermag. Nach wieder 25 Jahren wird an gleicher Stelle der Geschichtsschreiber der allgemeinen Chemie überreichen Stoff zu einem neuen Bericht haben.

Leipzig, im November 1899.

W. Ostwald.

Schriften von J. H. van't Hoff.

Zusammengestellt von **E. Cohen.**

I. Bücher und Broschüren.

1874. September: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de Scheikunde gebruikte struktuurformules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende Opmerking omtrent het verband tusschen optisch aktief Vermogen en chemische Constitutie van organische Verbindingen. (Utrecht, J. Greve, 1874.)

December: Dissertation: Bijdrage tot de kennis van Cyanazijnzuur en Malonzuur. (Utrecht.)

1875. La Chimie dans l'Espace. (Rotterdam, P. M. Bazendijk, 1875.)

1877. Deutsche Übersetzung: Die Lagerung der Atome im Raume. von F. Herrmann. (Braunschweig, Vieweg, 1877.)

1878. De Verbeeldingskracht in de Wetenschap. Redevoering bij de aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Universiteit te Amsterdam, uitgesproken den 11. October 1878.

1881. Ansichten über die organische Chemie. (Braunschweig, Vieweg. 1881.)

1884. Etudes de Dynamique Chimique. (Amsterdam, Frederik Muller, 1884.)

1887. Dix années dans l'histoire d'une Théorie (Deuxième édition de la Chimie dans l'Espace). Rotterdam, P. M. Bazendijk, 1887.

1892. W. Meyerhoffer, Stereochemie, nach J. H. van't Hoffs „Dix Années dans l'Histoire d'une Théorie", unter Mitwirkung des Verfassers. (Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1892.)

1894. Die Lagerung der Atome im Raume. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorwort von Johannes Wislicenus. (Braunschweig, Vieweg, 1894.)

1896. Studien zur chemischen Dynamik. Nach J. H. van't Hoffs Etudes de Dynamique chimique, bearbeitet von Ernst Cohen. (Amsterdam und Leipzig, Frederik Muller, Wilhelm Engelmann, 1896.)
Studies in chemical dynamics. Translated by Thos. Ewan. Amsterdam und London, Frederick Muller, Williams and Norgate, 1896.)

1897. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Deutsch bearbeitet von Th. Paul. (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1897.)

1898. The Arrangement of Atoms in Space. With a preface of Joh. Wislicenus and an appendix Stereochemistry among inorganic substances by Alfred Werner. Translated and Edited by Arnold Eiloart. Longmans, Green and Co., New-York and Bombay, 1898.)

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft: Die chemische Dynamik. (Braunschweig, Vieweg, 1898.)

Leçons de Chimie physique. Ouvrage traduit de l'allemand par M. Corvisy. Première partie: La Dynamique chimique. (Paris, A. Hermann, 1898.)

1899. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Zweites Heft: Die chemische Statik. (Braunschweig, Vieweg, 1899.)

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft 2. Auflage. (Braunschweig, Vieweg, 1899.)

Lectures on Theoretical and Physical Chemistry. Translated by R. A. Lehfeldt. (London, Edward Arnold.)

Mit W. Ostwald seit 1887 Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. (Leipzig, Wilhelm Engelmann.)

II. Abhandlungen.

1873. B. B. VI., 1107: Über eine neue Synthese der Propionsäure.

1874. B. B. VII, 1382: Beiträge zur Kenntnis der Cyanessigsäure.

B. B. VII, 1571: Beiträge zur Kenntnis der Cyanessigsäure und Malonsäure.

Dissertation Utrecht: siehe unter Bücher und Broschüren:

Archives Néerlandaises 9. 1874. 445: Sur les formules de Structure dans l'Espace.

Bullet. société chim.[l] de Paris. 22. 486. Faits pour servir à l'histoire de l'acide cyanacétique.

1875. B. B. VIII, 355: Bemerkung zur Arbeit des Herrn Petrieff, Über die Dibrommalonsäure.

Arch. Néerlandaises. 10. 274: Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et malonique.

Bullet. Soc. chim. de Paris. Nouvelle série XXIII, 295: Sur les formules de Structure dans l'Espace.

Maandblad voor Natuurwetenschappen 6. 37: Isomerie en Atoomligging (Antwoord op den openbaren Brief von Dr. C. H. D. Buys Ballot).

Ibid. 6. 71: Stryrokamfer, een nieuw lichaam uit Styrax.

Ibid. 6. 75: mit G. J. W. Bremer, Over de verhouding van barnsteenzuur tot gepolariseerd licht.

Ibid. 6. 145: De spanningstoestand in gehard glas.

Ibid. 6. 148: Over het mekoniumzuur.

Ibid. 6. 150: Over ringvormige Koolstofbinding.

1876. B. B. IX. 5: Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neuer Körper aus Styrax.

B. B. IX. 1339: Beiträge zur Kenntnis des Styrax.

B. B. IX. 1881: Die Ladenburgsche Benzolformel.

Mit G. J. W. Bremer, B. B. IX. 215: Über die aus aktiver Weinsäure erhaltene Bernsteinsäure.

Bullet. société chim. de Paris. 1876. 175: Sur l'huile volatile du Styrax.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 7. 4. Een rechtsdraaiend lichaam in Styrax. (Antwoord aan Berthelot.)

Ibid. 7. 7: Inwerking van halogenen op organische Zouten.

Ibid. 7. 59: Gewijzigd toestel voor het opvangen der stikstof bij analyses volgens Dumas.

1876. Maandblad voor Natuurwetenschappen. 7. 109: Over de bindingsrichtingen van het stikstofatoom.

Ibid. 7. 111: Over de inwerking van Zink op een mengsel van joodof chloorazijnzuren en oxaalzuren ether.

1877. B. B. X. 669: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntnis der Esterbildung.

B. B. X. 678: Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure.

B. B. X. 1620: Über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Konstitution.

1878. Maandblad voor Natuurwetenschappen. 8. 135, mit J. Romeny: Dampdichtheidsbepaling volgens Victor Meyer bij verminderden Druk.

1880. Zeitschrift für Krystallographie. 4. 492. Mit P. Groth, L. Calderon, A. Howe und A. Fock: Ueber die Krystallform einiger Platojodonitrite.

1885. B. B. XVIII. 2088: Über das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung.

C. R. 100. 1539: Sur la Transformation du Soufre. Réclamations de priorité de M. M. Reicher et Ruys, à l'occasion des communications récentes de M. Gernez.

Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas. IV. 414. Dissociation de l'hydrate $HBr.2H_2O$.

Archives Néerlandaises. XX. (1885.) 239: L'Equilibre chimique dans les Systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué.

1886. B. B. XIX. 2142. Mit v. Deventer, Über die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 13. 93: Het smeltpunt van Glauberzoutmengsels.

Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 21. No. 17. Lois de l'Equilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous. Une propriété générale de la matière diluée.

Conditions électriques de l'équilibre chimique.

Verslagen Kon. Akad. der Wetenschappen te Amsterdam. Derde reeks, derde deel. 125. Over de vorming van Astrakaniet uit een mengsel van natrium- en magnesiumsulfaat.

1887. Recueil. 6. 121: Le tensimètre différentiel de M. G. J. W. Bremer.

Zeitschrift für physikal. Chemie. 1. 481: Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen.

Ibid. 1. 165, mit van Deventer: Die Umwandlungstemperatur be chemischer Zersetzung.

Recueil. 6. 36: Le Point de Transition et le point de Fusion I.

Ibid. 6. 91: Le Point de Transition et le point de Fusion. II.

Ibid. 6. 137: Le Point de Transition et le point de Fusion. III.

Zeitschrift f. physik. Chemie. I. 227. Bulletin Belg. Acad. (3.) 13. 409, mit Spring: Über einen Fall durch Druck bewirkter Zersetzung.

1888. Phil. Mag. (5.) 26. 81. Chemical News 57. 248. Auszüge aus der Arbeit über osmotischen Druck.

Zeitschr. f. physik. Chemie. 2. 777, mit Reicher: Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 15. 1: De osmotische Druk.

1889. Zeitschr. f. physik. Chem. 3. 608: Über die Beziehung zwischen der Affinität in absolutem Mass und Ostwalds Affinitätsgrössen.

Zeitschrift f. physik. Chemie. 3. 198, mit Reicher: Beziehung zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit.

Zeitschrift f. physik. Chemie. 3. 482, mit Reicher: Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.

1890. Zeitschrift f. physik. Chemie. 5. 174: Über das Wesen des osmotischen Druckes. (Antwort an Herrn Lothar Meyer.)
Ibid. 5. 322: Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern.
Report British Association, Leeds 1890, pag. 776. Behaviour of copper potassiumchloride and its aqueous solutions at different temperatures. Chemical News. 62. 203. Idem.
Report Brit. Ass. Leeds. 1890. pag. 335. On the Theory of solution.

1891. Handelingen van het vierde Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Utrecht: De physiologische beteekenis der jongste Stroomingen op natuur en scheikundig gebied (Rede).
Société chim. de Paris, 22. Mai 1891: Sur les exceptions connues à la loi de Raoult.

1892. Zeitschrift f. physik. Chemie. 9. 477: Zur Theorie der Lösungen.

1893. Agenda du Chimiste: La pression osmotique et son rôle dans l'analogie entre les solutions et les gaz. dilués. (Paris, Hachette et Cie.)

1894. Zeitschrift f. physik. Chemie. 14. 548: Historische Notiz.
B. B. XXVII. 1: Wie die Theorie der Lösungen entstand. (Vortrag gehalten in der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin.)
Revue Scientifique 12. Mai 1894: La force osmotique. (Conférence faite à la Société Chim. de Paris.)
Verslagen van de zittingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel III. (1895.) 10: De oxydatie van phosphorus en zwavel in verdunde Zuurstof, naar proeven van Thos. Ewan.
Revue générale des Sciences V. (1894) 265. Les bases positives de la stéréochimie.

1895. Zeitschrift f. physik. Chemie. 16. 411: Über die Menge und die Natur des sogen. Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet.
Ibid. 16. 453, mit Cohen und Bredig: Zur Theorie des Umwandlungselements ohne metastabile Phase.
Ibid. 17. 49, mit Goldschmidt und Jorissen: Über die Spaltung der Traubensäure und des Racemats von Scacchi.
Ibid. 17. 505, mit Goldschmidt: Das Racemat ven Wyrouboff.
Ibid. 18. 300: Über das Verdünnungsgesetz bei Salzen.
Handelingen van het vijfde Nederlandsch Natuur- een Geneeskundig Congres, gehouden te Amsterdam. Eröffnungsrede.
de Gids, 1895. 461: De nieuwe Elementen Argon en Helium.
Deutsche Revue. Oktober 1895. Bd. XX. 113: Ein Blick in das neue chemisch-physikalische Forschungsgebiet.

1896. Antrittsrede. Akademie der Wissenschaften Berlin. Sitzungsbericht 2. Juli 1896.

Nachruf an A. Kékulé in der Wochenschrift „Nation“ (25. Juli 1896).

1897. Zeitschrift f. physik. Chemie. 22. 598, mit Dawson: Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern.

Sitzungsbericht der kgl. preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin: Sitzung am 4. Febr. 1897 mit Meyerhoffer: Untersuchungen über die Bildungverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. Nr. 1.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 21. 59. Idem.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. 18. Febr. 1897. Untersuchungen etc. Nr. 2.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. Untersuchungen etc. Nr. 3.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 21. 121. Idem.

Mit Kenrick, Sitzungsbericht Berlin. Untersuchungen etc. Nr. 4.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 21. 136. Idem.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. 18. November. Untersuchungen etc. Nr. 5.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 22. 1. Idem.

Mit Donnan, Sitzungsber. Berlin. 16. Dez. Untersuchungen etc. Nr. 6.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 22. 41. Idem.

1898. Zeitschrift f. physik. Chemie. 27. 55, mit Meyerhoffer: Über Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung ozeanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagers. I.

Zeitschrift für anorg. Chemie. 18. 1: Über die zunehmende Bedeutung der anorg. Chemie. (Vortrag gehalten auf der 70. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Düsseldorf.) Auch separat bei Leop. Voss, Hamburg.

Mit Saunders, Sitzungsbericht Berlin. 16. Juni 1898. Untersuchungen etc. Nr. 7.

Mit Estreicher-Rozbiersky, Sitzungsbericht Berlin. 7. Juli 1898. Untersuchungen etc. Nr. 8.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. 21. Juli 1898. Untersuchungen etc. Nr. 9.

Mit Williams, Sitzungsbericht Berlin. 15. Dezember 1898. Untersuchungen etc. Nr. 10.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. 15. Dez. 1898. Untersuchungen etc. Nr. 11.

B. B. XXXI. 528, mit Dawson: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

Maandblad voor Natuurwetenschappen. 22. 73. Idem.

1898. Mit Wolf Müller, B. B. XXXI. 2206: Über die racemische Umwandlung des Rubidiumracemats.

Mit Kenrick, Maandblad voor Natuurwetenschappen. 22. 65: De racemische Omzetting van het ammoniumbimalaat.

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. XI. (1898.) 28. Vortrag, gehalten im naturwissenschaftlichen Ferienkurs zu Berlin.

1899. Mit Dawson, Sitzungsbericht Berlin. 6. April. Untersuchungen etc. Nr. 12.

Mit Meyerhoffer, Sitzungsbericht Berlin. 12. April 1899. Untersuchungen etc. Nr. 13.

Mit Dawson, Sitzungsbericht Berlin. 15. Juni 1899. Untersuchungen etc. Nr. 14.

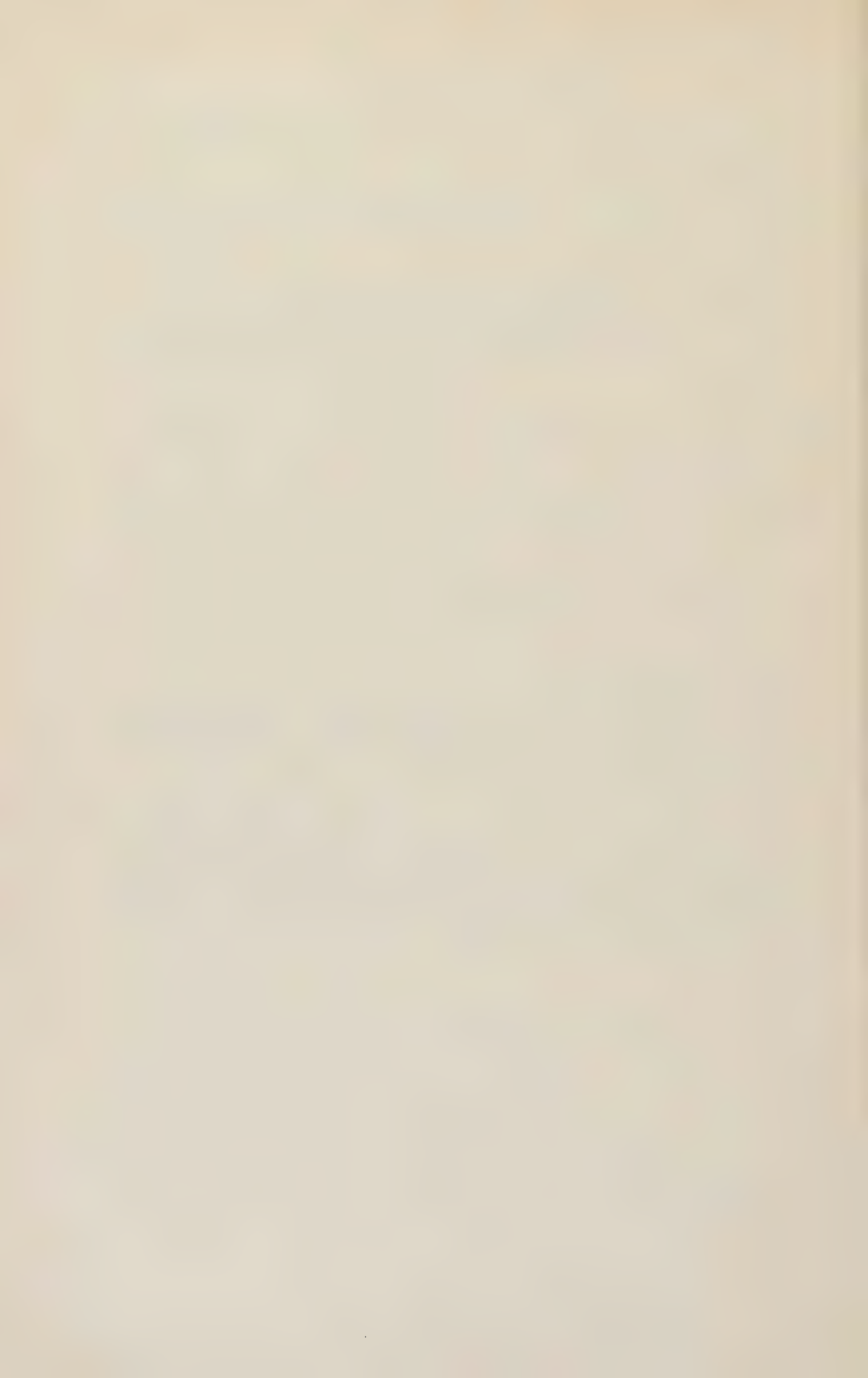
Mit Chiraviglio, Sitzungsbericht Berlin, 2. November 1899. Untersuchungen etc. Nr. 15.

Mit W. Müller, B. B. XXXII. 857: Über die racemische Umwandlung des Kaliumracemats.

Zeitschrift für Elektrochemie. VI. 57: Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei der Darstellung von gesättigten Lösungen. (Nach Versuchen von Dawson und Chiaraviglio.)

Zeitschrift für Elektrochemie. VI. 205. Nachruf an Robert Bunsen.

Zeitschrift f. physik. Chemie. 30. 64, mit Meyerhoffer: Über die Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung ozeanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagers. II.



Inhalt des einunddreissigsten Bandes.

Über die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle.

Von

J. J. van Laar.

I.

Bekanntlich ist, besonders durch die Untersuchungen von Ramsay und Shields[1]) über die molekulare Oberflächenspannung von verschiedenen Flüssigkeiten, nachgewiesen, dass die Moleküle von vielen Flüssigkeiten zu Molekülkomplexen, welche aus zwei, bei einigen sogar aus drei einfachen Molekülen bestehen, „associiert" sind.

Wasser, alle untersuchten Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Allylalkohol, Glykol), alle untersuchten Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter-, Valerian-Isokapronsäure) wurden associiert gefunden; auch Aceton, Propionitril, Nitroäthan.

Dagegen sind nicht associiert: CS_2, N_2O_4, $SiCl_4$, PCl_3, $POCl_3$, S_2Cl_2, $SOCl_2$ (Thionylchlorid), SO_2Cl_2 (Sulfurylchlorid), $Ni(CO)_4$ (Nickelkarbonyl), C_8H_{18} (norm.), CCl_4, C_2H_5J, C_2H_5SH (Merkaptan), $(C_2H_5)_2O$, CCl_3CHO, $(CH_3CHO)_3$ (Paraldehyd), $CHO.OCH_3$, $CClO.OC_2H_5$, $C_2H_3O.OC_2H_5$, $C_2H_2(C_2H_3O)O.OC_2H_5$ (acetessigsaures Äthyl), $C_2H_3O.Cl$, $(C_2H_3O)_2O$, $NC.SC_2H_5$ (sulfocyansaures Äthyl), $SC.NC_2H_5$ (Äthylsenföl), $SC.NC_3H_5$ (Allylsenföl), C_6H_6, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$ (Anilin), $C_6H_5.CN$ (Benzonitril), $C_6H_5.CHO$ (Benzaldehyd), $C_6H_4{}^{OH}_{OCH_3}$ (Guajakol), NC_5H_5 (Pyridin), $NH.C_5H_{10}$ (Piperidin), NC_9H_7 (Chinolin), $CO^{CH_3}_{C_3H_7}$.

Man wird also sagen können: Associiert sind Wasser, die Alkohole, die Säuren.

Jetzt bleibt noch die Frage offen: Ist diese „Association" mehr als eine physische, unregelmässige, zeitliche Zusammenlagerung von einfachen Molekülen zu betrachten, oder hat man es hier mit einer chemischen Verbindung zu thun, so dass bei Wasser z. B. die Reaktion zutrifft:

$$(H_2O)_\Theta \rightleftarrows \Theta . H_2O.$$

[1]) Diese Zeitschr. **15,** 106.



Wir werden aus folgendem ersehen, dass letztere Auffassung in der That den Beobachtungen entspricht, und dass der Associationsgrad bei verschiedenen Temperaturen mittels der gewöhnlichen thermodynamischen Beziehungen zu berechnen ist.

II.

Sei das molekulare (Plancksche) Potential der vielfachen Moleküle $= \psi_1$, das der einfachen Moleküle $= \psi_2$, so dass:

$$\psi_1 = \frac{\partial \Psi}{\partial n_1}, \quad \psi_2 = \frac{\partial \Psi}{\partial n_2},$$

wenn Ψ das totale Potential bezeichnet, und n_1 und n_2 die Anzahl der vielfachen und einfachen Moleküle sind. Alsdann ist bei Gleichgewicht:

$$-\psi_1 + \Theta \psi_2 = 0,$$

oder da bekanntlich:

$$\psi_1 = \psi_1' - R \log c_1 \qquad \psi_2 = \psi_2' - R \log c_2,$$

so ist:

$$-\psi_1' + \Theta \psi_2' = R(-\log c_1 + \Theta \log c_2),$$

folglich:

$$\frac{c_2^{\,\Theta}}{c_1} = e^{\frac{-\psi_1' + \Theta \psi_2'}{R}} = K, \tag{1}$$

wo K im allgemeinen, ausser von τ und p, noch von n_1 und n_2 abhängig sein wird. Sei nun β der Dissociationsgrad der vielfachen Moleküle, so ist offenbar:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{1-\beta}{\Theta} n}{\frac{1-\beta}{\Theta} n + \beta n} = \frac{1-\beta}{1 + (\Theta - 1)\beta}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\beta n}{\frac{1-\beta}{\Theta} n + \beta n} = \frac{\Theta \beta}{1 + (\Theta - 1)\beta}.$$

Denn ist n die Anzahl der Wassermoleküle, alle einfach gedacht (also 1 Mol $H_2O = 18$ g), so ist $\frac{n}{\Theta}$ die Anzahl, alle Θ-fach gedacht, und somit $(1-\beta)\frac{n}{\Theta}$ die wirklich vorhandene Anzahl vielfacher Moleküle, und $\Theta\beta \cdot \frac{n}{\Theta}$ die wirklich vorhandene Anzahl einfacher Moleküle. Die Gleichung (1) wird jetzt:

$$\frac{\beta^{\Theta}}{(1-\beta)\left(1 + (\Theta - 1)\beta\right)^{\Theta - 1}} = \frac{K}{\Theta^{\Theta}}. \tag{2}$$

Ist, wie gewöhnlich, $\Theta = 2$, so wird dieses einfach:

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = {}^1\!/_4\, K.$$

In Fällen, wo $\Theta = 3$, würde zu schreiben sein:

$$\frac{\beta^3}{(1-\beta)(1+2\beta)^2} = {}^1\!/_9\, K.$$

III.

Um jetzt entscheiden zu können, inwiefern die Formel (2) der Wirklichkeit entspricht, werden wir dieselbe total nach τ differenzieren. Wir bekommen alsdann (logarithmisch differenziert):

$$\left[\frac{\Theta}{\beta} + \frac{1}{1-\beta} - \frac{(\Theta-1)^2}{1+(\Theta-1)\beta}\right]\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{\partial \log K}{\partial \tau} + \frac{\partial \log K}{\partial \beta}\frac{d\beta}{d\tau},$$

oder entwickelt:

$$\frac{\Theta}{\beta(1-\beta)\big(1+(\Theta-1)\beta\big)}\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{\Theta q}{R\tau^2} + \frac{\partial \log K}{\partial \beta}\frac{d\beta}{d\tau},$$

wenn q die Dissociationswärme von $\frac{1}{\Theta}$ Θ-faches Molekül (also z. B. von 18 g H_2O) ist. Die Grösse $\frac{\partial \log K}{\partial \beta}$ ist wohl nicht $= 0$, doch in erster Annäherung in Bezug auf die anderen Glieder zu vernachlässigen. Wir haben somit:

$$q = \frac{R\tau^2}{\beta(1-\beta)\big(1+(\Theta-1)\beta\big)}\frac{d\beta}{d\tau}, \tag{3}$$

und die nach dieser Formel berechneten Werte von q müssen — ist die Beziehung (1) oder (2) gültig — nicht zu sehr auseinander laufen.

Führen wir zur weiteren Berechnung den sogenannten Associationskoëffizienten ein, nämlich:

$$A = \frac{\Theta}{1+(\Theta-1)\beta},$$

d. i. der reziproke Wert von

$$\varepsilon = \frac{1+(\Theta-1)\beta}{\Theta},$$

welche Grösse ε die wirklich vorhandene totale Molekülzahl angiebt, welche aus einem einfachen oder $\frac{1}{\Theta}$ Θ-fachem Molekül durch partielle Association entsteht. Alsdann ist:

$$\beta = \frac{\Theta - A}{(\Theta-1)A}, \quad 1-\beta = \frac{\Theta(A-1)}{(\Theta-1)A}, \quad 1+(\Theta-1)\beta = \frac{\Theta}{A},$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = -\frac{\Theta}{(\Theta-1)A^2}\frac{dA}{d\tau},$$

und es kann geschrieben werden:

$$q = -R\tau^2 \frac{(\Theta-1)A}{\Theta(\Theta-A)(A-1)}\frac{dA}{d\tau}. \tag{4}$$

IV.

Versuchen wir zuerst bei Wasser den Wert $\Theta = 2$, also:

$$q = -R\tau^2 \frac{A}{2(2-A)(A-1)}\frac{dA}{d\tau},$$

und berechnen wir hieraus q nach den von Ramsay und Shields experimentell gefundenen Werten von A $\left(A = \frac{2}{1+\beta},\ \beta = \frac{2-A}{A}\right)$.

Wasser.

$\tau - 273$	A	β	τ^2	$\frac{A}{(2-A)(A-1)}$	$-\frac{dA}{d\tau}$	q
$= 0^\circ$	$= 1{\cdot}707$	$= 0{\cdot}172$				
20	1·644	0·217	80090	7·644	0·00315	1930
40	1·582	0·264	91810	6·800	0·00310	1935
60	1·523	0·313	104300	6·280	0·00295	1930
80	1·463	0·367	117600	5·970	0·00300	2105
100	1·405	0·424	131800	5·840	0·00290	2230
120	1·346	0·487	146700	5·866	0·00295	2540
140	1·289	0·551	162400	6·080	0·00285	2815

Die gefundenen Werte von q sind, besonders zwischen 0° und 60° oder 100°, in der That nahezu konstant. Dass oberhalb 100° die Werte ansteigen, hat seinen Grund in dreierlei Umständen:

Erstens sind die von Ramsay und Shields berechneten Werte von A nicht so genau — besonders bei höheren Temperaturen — als dass die q-Werte innerhalb enger Grenzen konstant erwartet werden konnten.

Zweitens wäre das Glied $\frac{\partial \log K}{\partial \beta}$ bei höheren Temperaturen vielleicht nicht mehr zu vernachlässigen.

Drittens ist ein Ansteigen der q-Werte von vornherein zu erwarten, da im allgemeinen q durch eine Formel von der Gestalt:

$$q = q_0 + \lambda\tau$$

dargestellt werden kann. Ist doch bei vollkommenen Gasen die innere Reaktionswärme gegeben durch die Formel:

$$q = \Sigma\left(\nu_1 (e_1)_0\right) + \tau\Sigma(\nu_1 k_1),$$

wenn ν_1 u. s. w. die Reaktionskoëffizienten, $(e_1)_0$ u. s. w. die Energie-

konstanten, und k_1 u. s. w. die Wärmekapazitäten bei konstantem Volum sind. So wäre bei obiger Reaktion, nämlich $(H_2O)_2 \rightleftarrows 2H_2O$:

$$q = \left[-(e_1)_0 + 2(e_2)_0\right] + \tau\left[-k_1 + 2k_2\right],$$

in welcher Ausdruck $2k_2$ immer grösser als k_1 ist.

Dass die Werte $\Theta = 3$ oder mehr keine guten Resultate liefern würden, geht aus folgender einfachen Überlegung hervor. Ersetzt man in (4) $\Theta = 2$ z. B. durch $\Theta = 3$, so hat man nur — da A unverändert bleibt — den Faktor $\frac{1}{2(2-A)}$ durch $\frac{2}{3(3-A)}$ zu ersetzen, d. h. man erhält die q-Werte, welche aus $\Theta = 3$ erfolgen, aus den oben berechneten durch Multiplikation mit

$$\frac{4}{3}\,\frac{2-A}{3-A},$$

also mit $^4/_3 \times 0{\cdot}23$ ($\tau = 0^0$) bis $^4/_3 \times 0{\cdot}42$ ($\tau = 140^0$). Es würde sich alsdann eine noch viel schnellere Ansteigung ergeben, als schon bei $\Theta = 2$ der Fall war, was unwahrscheinlich ist. Und à fortiori werden die Werte $\Theta = 4$ u. s. w. noch unmöglichere Werte für q ergeben. Bei Wasser ist also wohl $\underline{\Theta = 2}$, und es geht die Association nach der Gleichung:

$$(H_2O)_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

vor sich, mit einer Absorption von $\underline{+1930 \text{ g-Kal.}}$ pro 18 g (von 0° 60°).

Es ist auffallend, dass die von Ramsay und Shields bestimmten Associationsgrade des Äthylalkohols denen des Wassers fast identisch sind, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Wasser	Äthylalkohol
$273^0 - \tau = -89{\cdot}8^0$	—	2·03
0	1·707	—
20	1·644	1·65
40	1·582	1·59
60	1·523	1·52
80	1·463	1·46
100	1·405	1·39
120	1·346	1·33
140	1·289	1·27
160	—	1·21
180	—	1·15
200	—	1·09
210	—	1·06
220	—	1·03
230	—	1·00

Auch bei C_2H_5OH ist somit zu setzen:

$$(C_2H_5OH)_2 \rightleftarrows 2C_2H_5OH.$$

Erst bei ungefähr 200° sind alle Doppelmoleküle des H_2O und C_2H_5OH gespalten. Bei der gewöhnlichen Temperatur (20°) ist β ungefähr $^1/_5$. $^4/_5$ aller ursprünglich doppelten Moleküle sind dann noch komplex. Sogar bei 100°, wo $\beta = {}^2/_5$, ist noch die grössere Hälfte, nämlich $^3/_5$, bimolekular.

V.

Betrachten wir jetzt die Werte für A bei Methylalkohol. Es ist wahrscheinlich, dass hier $\Theta > 2$. Denn bei Temperaturen unterhalb 100° ist $A > 2$. Versuchen wir also erst $\Theta = 3$. Es wird dann:

$$q = -R\tau^2 \frac{2A}{3(3-A)(A-1)} \frac{dA}{d\tau},$$

was folgendes ergiebt $\left(A = \frac{3}{1+2\beta},\ \beta = \frac{3-A}{2A}\right)$:

Methylalkohol

$\tau - 273°$	A	β	τ^2	$\frac{4}{3}\frac{A}{(3-A)(A-1)}$	$-\frac{dA}{d\tau}$	q
$-89{\cdot}8°$	2·65	0·066				
			56640	3·99	0·00301	655
20	2·32	0·147				
			101100	3·19	0·00300	935
70	2·17	0·191				
			124600	2·91	0·00300	1055
90	2·11	0·211				
			139100	2.80	0·00250	1130
110	2·06	0·228				
			154400	2·71	0·00300	1215
130	2·00	0.250				
			170600	2·63	0·00300	1305
150	1·94	0·273				
			187500	2·57	0·00250	1400
170	1·89	0·294				
180	1·86	0.306	205200	2·53	0·00300	1510
190	1·83	0·319				
200	1·81	0·329	223700	2·51	0·00250	1630
210	1·78	0·343				
220	1·75	0·357				

Die q-Werte sind berechnet mit dem Mittelwert von $-\frac{dA}{d\tau}$, nämlich $\frac{2{\cdot}65 - 1{\cdot}75}{309{\cdot}8} = 0{\cdot}00290^5$. In noch höherem Masse als bei Wasser (und Äthylalkohol) findet ein stetiges Ansteigen der q-Werte statt. Möglicherweise hat man hier eine stufenweise Dissociation der dreifachen Moleküle, so dass neben einfachen auch Doppelmoleküle entstehen. Die Rechnung wird alsdann äusserst kompliziert. Jedenfalls sind, mit Rücksicht auf die drei Bemerkungen in IV, die gefundenen q-Werte nicht unbefriedigend. Man wird somit vorläufig schreiben können:

$$(CH_3OH)_3 \rightleftarrows 3\,CH_3OH.$$

Auch bei Essigsäure scheinen bei niedrigeren Temperaturen dreifache Molekülkomplexe vorzuliegen, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht.

Essigsäure.

$\tau - 273$	A	$\tau - 273$	A
$= 20^0$	$= 2.13$	$= 160^0$	$= 1.66$
40	2.06	180	1.59
60	1.99	200	1.53
80	1.92	220	1.47
100	1.86	240	1.41
120	1.79	260	1.35
140	1.72	280	1.30

Auch hier ist somit vielleicht

$$(C_2H_3O.OH)_3 \rightleftarrows 3\,C_2H_3O.OH,$$

indem wiederum eine stufenweise Dissociation nicht ausgeschlossen ist.

VI.

Association in Wasser-Alkoholgemischen.

Betrachten wir jetzt eine Mischung von zwei sich associierenden Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Äthylalkohol, so wird die Berechnung der Dissociationsgrade β_1 und β_2 der beiden Flüssigkeiten verwickelter. Als Spezialfall können wir dann immer nachher den Fall betrachten, wo eine der beiden Flüssigkeiten keine komplexen Moleküle bildet, insofern die beiden Flüssigkeiten nämlich überhaupt mischbar sind.

Ist bei beiden Flüssigkeiten $\Theta = 2$, und sind die Dissociationsgrade β_1 und β_2, so sind die Molekülzahlen, wenn ursprünglich n_1 und n_2 Moleküle (alle einfach gedacht) der beiden Substanzen gegenwärtig waren:

die der Doppelmoleküle $\frac{1-\beta_1}{2}\,n_1$ und $\frac{1-\beta_2}{2}\,n_2$,

die der einfachen Moleküle $\beta_1\,n_1$ und $\beta_2\,n_2$.

Total also $\frac{1+\beta_1}{2}\,n_1 + \frac{1+\beta_2}{2}\,n_2$ Moleküle, so dass die Konzentrationen mit

$$\frac{n_2}{n_1} = x,$$

jetzt werden:

$$(c_1)_d = \frac{1-\beta_1}{(1+\beta_1)+(1+\beta_2)\,x} \qquad (c_2)_d = \frac{(1-\beta_2)\,x}{(1+\beta_1)+(1+\beta_2)\,x}$$

$$(c_1)_e = \frac{2\,\beta_1}{(1+\beta_1)+(1+\beta_2)\,x} \qquad (c_2)_e = \frac{2\,\beta_2\,x}{(1+\beta_1)+(1+\beta_2)\,x},$$

wenn der Index d sich auf die Doppelmoleküle, der Index e sich auf die einfachen Moleküle bezieht. Die beiden Dissociationsgleichungen werden folglich:

$$\frac{\beta_1^2}{(1-\beta_1)\left[(1+\beta_1)+(1+\beta_2)x\right]}={}^1\!/_4\,K_1$$

$$\frac{\beta_2^2\,x}{(1-\beta_2)\left[(1+\beta_1)+(1+\beta_2)\,x\right]}={}^1\!/_4\,K_2, \qquad (5)$$

wo jetzt $K_1=e^{\frac{-(\psi_1')_d+2(\psi_1')_e}{R}}$, $K_2=e^{\frac{-(\psi_2')_d+2(\psi_2')_e}{R}}$.

Die beiden Gleichungen (5) bestimmen, falls K_1 und K_2 bekannt sind, für jeden Wert von x die Grössen β_1 und β_2 vollkommen. Aber es sind — noch mehr als bei einer einheitlichen Substanz — die Grössen K_1 und K_2 noch als Funktionen von x (und also auch von β_1 und β_2) zu betrachten. So wird die Dissociationskonstante des Alkohols K_2 sehr wahrscheinlich einen anderen Wert besitzen, wenn die dissociierenden Alkoholmoleküle sich in vorwiegend alkoholischer Umgebung befinden (bei $x=\infty$), als wenn diese Moleküle sich in vorwiegend wässeriger Umgebung (bei $x=0$) befinden. Gleicherweise die Konstante K_1.

Nach der zweiten Tabelle in IV sind die Werte K_1 $(x=0)$ und K_2 $(x=\infty)$ einander nahezu gleich; die Werte K_1 $(x=\infty)$ und K_2 $(x=0)$ werden im allgemeinen von den beiden erstgenannten etwas verschieden sein.

VII.

Die Kontraktion bei Wasser-Alkoholgemischen.

Nehmen wir p-prozentigen Alkohol (Volumprozente) bei 15·56°, und denken wir uns, dass vor der Mischung vorhanden waren V' Liter, nämlich:

$$\frac{100-p}{100}\,V' \text{ Liter Wasser; } \frac{p}{100}\,V' \text{ Liter Alkohol.}$$

Ist nun die auf Wasser von 15·56° bezogene Dichte des absoluten Alkohols d, so werden die Gewichte dieser Mengen (das Gewicht von 1 Liter H_2O bei 15·56° statt $=0{\cdot}999046$ kg[1]) $=1$ kg gesetzt) sein:

$$\frac{100-p}{100}\,V' \text{ kg und } \frac{p}{100}\,V'.\,d \text{ kg.}$$

Ist weiter das Volum des Gemenges nach der Kontraktion $=V$ geworden, und ist die Dichte desselben $=D$, so hat man offenbar:

$$\frac{V'}{100}\left[(100-p)+p\,d\right]=V\,D,$$

folglich:

$$V'=V\,\frac{100\,D}{100-p+p\,d}.$$

---

[1]) Landolt und Börnstein, Seite 37.

Mit diesem Wert von V' werden die Gewichte sodann:

$$\frac{100-p}{100-p+pd} VD \text{ kg und } \frac{pd}{100-p+pd} VD \text{ kg},$$

enthaltend (alle Moleküle einfach gedacht):

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \frac{100-p}{100-p+pd} VD \frac{1000}{18} \text{ g-Mol. } H_2O \\ n_2 &= \frac{pd}{100-p+pd} VD \frac{1000}{46} \text{ g-Mol. } C_2H_6O \end{aligned}\right\}. \tag{a}$$

Die Kontraktion wird (im Liter):

$$\varDelta V = V' - V,$$

also:

$$\varDelta V = V \frac{p(1-d) - 100(1-D)}{100 - p(1-d)}. \tag{b}$$

Setzen wir jetzt das molekulare Volum (in Kubikcentimetern) eines Gramm-Doppelmoleküls $H_2O = (\omega_1)_d$, das eines Gramm-einfachen Moleküls $= (\omega_1)_e$; weiter das molekulare Volum eines Gramm-Doppelmoleküls $C_2H_6O = (\omega_2)_d$, das eines Gramm-einfachen Moleküls $= (\omega_2)_e$, so ist also vor der Mischung (in Litern):

$$V' = n_1 \left[\frac{1-(\beta_1)_0}{2} \frac{(\omega_1)_d}{1000} + (\beta_1)_0 \frac{(\omega_1)_e}{1000}\right] + \\ + n_2 \left[\frac{1-(\beta_2)_{100}}{2} \frac{(\omega_2)_d}{1000} + (\beta_2)_{100} \frac{(\omega_2)_e}{1000}\right],$$

wenn $(\beta_1)_0$ der Dissociationsgrad des reinen Wassers ($p = 0$) und $(\beta_2)_{100}$ der Dissociationsgrad des reinen Alkohols ($p = 100$) ist. Nach der Mischung, wenn die Dissociationsgrade β_1 und β_2 geworden sind, ist:

$$V = n_1 \left[\frac{1-\beta_1}{2} \frac{(\omega_1)_d}{1000} + \beta_1 \frac{(\omega_1)_e}{1000}\right] + n_2 \left[\frac{1-\beta_2}{2} \frac{(\omega_2)_d}{1000} + \beta_2 \frac{(\omega_2)_e}{1000}\right],$$

so dass für $\varDelta V$ gefunden wird:

$$\varDelta V = {}^1/_{1000}\, n_1 [\beta_1 - (\beta_1)_0] [{}^1/_2 (\omega_1)_d - (\omega_1)_e] + \\ + {}^1/_{1000}\, n_2 [\beta_2 - (\beta_2)_{100}] [{}^1/_2 (\omega_2)_d - (\omega_2)_e]. \tag{c}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Molekularvolumina ω_1 und ω_2 sich bei der Mischung nicht ändern, was jedenfalls angenähert der Fall sein wird. Wird nun $(b) = (c)$ gesetzt, so erfolgt, wenn zur Abkürzung $\quad {}^1/_2 (\omega_1)_d - (\omega_1)_e = \delta_1 \qquad {}^1/_2 (\omega_2)_d - (\omega_2)_e = \delta_2$
geschrieben wird:

$${}^1/_{1000}\, n_1 [\beta_1 - (\beta_1)_0]\, \delta_1 + {}^1/_{1000}\, n_2 [\beta_2 - (\beta_2)_{100}]\, \delta_2 = \\ = V \frac{p(1-d) - 100(1-D)}{100 - p(1-d)},$$

oder auch Einsetzung der Werte von n_1 und n_2 aus (a):

$$(100-p)\left[\beta_1-(\beta_1)_0\right]\frac{\delta_1}{18}+pd\left[\beta_2-(\beta_2)_{100}\right]\frac{\delta_2}{46}=$$

$$=\frac{p(1-d)-100(1-D)}{D}. \qquad (6)$$

a. Denken wir uns nun erst eine sehr verdünnte Lösung von Alkohol in Wasser (x und p nahezu $=0$), so geht aus (5) hervor:

$$\frac{\beta_1^2}{(1-\beta_1^2)+(1-\beta_1)(1+\beta_2)x}={}^1/_4(K_1)_0(1+\gamma_1 x),$$

folglich mit Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von x:

$$\beta_1^2={}^1/_4(K_1)_0(1-\beta_1^2)+{}^1/_4(K_1)_0(1-\beta_1)(1+\beta_2)x+{}^1/_4(K_1)_0(1-\beta_1^2)\gamma_1 x,$$

oder
$$\beta_1=\sqrt{\frac{{}^1/_4(K_1)_0}{1+{}^1/_4(K_1)_0}\left[1+2\left(1-(\beta_1)_0\right)x+\left(1-(\beta_1)_0^2\right)\gamma_1 x\right]},$$

wenn unter $\sqrt{\ }$, $\beta_1=(\beta_1)_0$ und $\beta_2=1$ gesetzt wird. Da weiter:

$$\sqrt{\frac{{}^1/_4(K_1)_0}{1+{}^1/_4(K_1)_0}}=(\beta_1)_0,$$

so wird:

$$\beta_1=(\beta_1)_0\left\{1+\left[1-(\beta_1)_0\right]\left[1+{}^1/_2\left(1+(\beta_1)_0\right)\gamma_1\right]x\right\},$$

oder da $(\beta_1)_0$ bei 15·56⁰ (siehe IV) $=0{\cdot}207$ ist:

$$\beta_1=(\beta_1)_0\left[1+0{\cdot}793\,(1+0{\cdot}604\,\gamma_1)x\right],$$

so dass angenähert:

$$\beta_1-(\beta_1)_0=0{\cdot}164\,(1+0{\cdot}604\,\gamma_1)\,x.$$

Da β_2 sich zu 1 nähert, und $(\beta_2)_{100}=(\beta_1)_0=0{\cdot}207$ (siehe IV), so wird angenähert:
$$\beta_2-(\beta_2)_{100}=0{\cdot}793.$$

Statt (6) kann somit geschrieben werden:

$$(100-p)\,0{\cdot}164\,(1+0{\cdot}604\,\gamma_1)x\,.\,\frac{\delta_1}{18}+pd\,.\,0{\cdot}793\,.\,\frac{\delta_2}{46}=$$

$$=\frac{0{\cdot}2061\,p-100(1-D)}{D},$$

da $d=0{\cdot}79391$ ist[1]). Setzen wir nun noch nach (a):

$$x=\frac{n_2}{n_1}=\frac{pd}{100-p}\,\frac{18}{46},$$

so wird:

$$0{\cdot}164\,(1+0{\cdot}604\,\gamma_1)\,\delta_1+0{\cdot}793\,\delta_2=58\,\frac{0{\cdot}2061\,p-100(1-D)}{pD},$$

[1]) Landolt und Börnstein, Seite 225.

da $\frac{46 \cdot 045}{0 \cdot 7939} = 58 \cdot 00$ ist. ($H_2O = 18 \cdot 015$, $C_2H_6O = 46 \cdot 045$).

Nun ist nach den Tabellen von Landolt und Börnstein (l. c.):

$$D = 1 - 0 \cdot 00154 p + 0 \cdot 00002 p^2,$$

folglich wird das zweite Glied obenstehender Gleichung:

$$58 \frac{0 \cdot 2061 p - 0 \cdot 154 p + 0 \cdot 002 p^2}{p(1 - 0 \cdot 00154 p)} = 58 \times 0 \cdot 052 \frac{1 + 0 \cdot 03846 p}{1 - 0 \cdot 00154 p},$$

oder:

$$3 \cdot 016 (1 + 0 \cdot 04 p).$$

Vernachlässigen wir jetzt auch rechts alle Glieder mit p u. s. w., so wird:

$$\underline{0 \cdot 164 (1 + 0 \cdot 604 \gamma_1) \delta_1 + 0 \cdot 793 \delta_2 = 3 \cdot 016.} \tag{7}$$

b. Denken wir uns jetzt in zweiter Linie eine ebenfalls sehr verdünnte Lösung von Wasser in Alkohol, so wird, wenn nicht $\frac{n_2}{n_1}$, sondern $\frac{n_1}{n_2} = x'$ geschrieben wird, so dass x' nahezu $= 0$, und mit $K_2 = (K_2)_0 (1 + \gamma_2 x')$:

$$\beta_2 - (\beta_2)_{100} = 0 \cdot 164 (1 + 0 \cdot 604 \gamma_2) x'$$

$$\beta_1 - (\beta_1)_0 = 0 \cdot 793,$$

so dass (6) übergeht in ($100 - p = p'$):

$$p' . 0 \cdot 793 . \frac{\delta_1}{18} + (100 - p') d . 0 \cdot 164 (1 + 0 \cdot 604 \gamma_2) x' . \frac{\delta_2}{46} =$$

$$= \frac{0 \cdot 2061 (100 - p') - 100 (1 - D)}{D},$$

oder mit $x' = \frac{100 - p}{pd} \frac{46}{18} = \frac{p'}{(100 - p') d} \frac{46}{18}$:

$$0 \cdot 793 \delta_1 + 0 \cdot 164 (1 + 0 \cdot 604 \gamma_2) \delta_2 = 18 \frac{0 \cdot 2061 (100 - p') - 100 (1 - D)}{p' D}.$$

Nach Mendelejeff (Tabellen von Landolt und Börnstein, l. c.) ist unweit $p = 100$:

$$D = 0 \cdot 79391 + 0 \cdot 00516 p' - 0 \cdot 00016 p'^2,$$

so dass das zweite Glied obiger Gleichung wird:

$$18 \frac{20 \cdot 61 - 0 \cdot 2061 p' - 20 \cdot 61 + 0 \cdot 516 p' - 0 \cdot 016 p'^2}{p' (0 \cdot 7939 + 0 \cdot 00516 p')} =$$

$$= \frac{18 \times 0 \cdot 310}{0 \cdot 7939} \frac{1 - 0 \cdot 0516 p'}{1 + 0 \cdot 0065 p'} = 7 \cdot 034 (1 - 0 \cdot 0581 p').$$

Unter Vernachlässigung des Gliedes mit p' wird somit:

$$\underline{0 \cdot 793 \delta_1 + 0 \cdot 164 (1 + 0 \cdot 604 \gamma_2) \delta_2 = 7 \cdot 034.} \tag{8}$$

Aus (7) und (8) geht hervor, dass zur genauen Bestimmung der Grössen δ_1 und δ_2 jedenfalls die Koëffizienten γ_1 und γ_2 bekannt sein müssen, welche die Abhängigkeit darstellen der Grössen K_1 und K_2 von x und x', nämlich:

$$K_1 = (K_1)_0(1+\gamma_1 x) \qquad K_2 = (K_2)_0(1+\gamma_2 x').$$

Setzen wir γ_1 und $\gamma_2 = 0$, so wird:

$$\left.\begin{aligned} 0{\cdot}164\,\delta_1 + 0{\cdot}793\,\delta_2 &= 3{\cdot}016 \\ 0{\cdot}793\,\delta_1 + 0{\cdot}164\,\delta_2 &= 7{\cdot}034 \end{aligned}\right\},$$

woraus: $\underline{\delta_1 = 8{\cdot}44}$ $\underline{\delta_2 = 2{\cdot}06.}$ (9)

Setzt man γ_1 und $\gamma_2 = 0{,}1$, so wird:

$$\left.\begin{aligned} 0{\cdot}174\,\delta_1 + 0{\cdot}793\,\delta_2 &= 3{\cdot}016 \\ 0{\cdot}793\,\delta_1 + 0{\cdot}174\,\delta_2 &= 7{\cdot}034 \end{aligned}\right\},$$

was jetzt ergiebt: $\delta_1 = 8{\cdot}44$ $\delta_2 = 1{\cdot}96.$

Die Koëffizienten γ_1 und γ_2 üben somit nur sehr wenig Einfluss auf das Resultat aus; nur der Wert für δ_2 erleidet eine geringe Erniedrigung. Wir können somit mit grosser Genauigkeit sagen, dass jedesmal, wenn 18 g H_2O von H_2O in $(H_2O)_2$ übergeht, das Volum um 8·44 ccm vergrössert wird, und dass jedesmal, wenn 46 g C_2H_6O in $(C_2H_6O)_2$ übergeht, das Volum um etwa 2 ccm vergrössert wird. Die Kontraktion hat ihren Grund also lediglich darin, dass bei Mischung von H_2O mit C_2H_6O die Dissociation der beiden Substanzen vergrössert wird, somit mehr einfache Moleküle gebildet werden, wodurch das Volum verkleinert wird.

VIII.

Die Erscheinung der maximalen Dichte des Wassers bei 4°.

Es ist einleuchtend, dass eine so starke Volumänderung bei Übergang von H_2O in $(H_2O)_2$ auch die Volumänderungen bei Temperaturerhöhung beeinflussen wird. Denn das Volum wird dadurch, wie bei allen Flüssigkeiten, vergrössert, doch indem bei höheren Temperaturen stets mehr Doppelmoleküle in einfache übergehen, wird das Volum auch wieder verkleinert. Man kann also erwarten, dass bei niedrigen Temperaturen diese Verkleinerung das Übergewicht behalten wird, bis bei einer bestimmten Temperatur ein Minimalvolum gefunden wird. Bei höheren Temperaturen behält die Volumvergrösserung das Übergewicht, und wird sich das Wasser fortwährend mehr, was seine Wärmeausdehnung betrifft, als eine normale Flüssigkeit verhalten. Bei etwa 200° (siehe IV) ist das Wasser völlig normal geworden.

Aus der Volumvergrösserung $\delta_1 = {}^1/_2(\omega_1)_d - (\omega_1)_e$ bei Übergang von H_2O in $(H_2O)_2$ können jetzt in folgender Weise die Grössen ${}^1/_2(\omega_1)_d$ und $(\omega_1)_e$ berechnet werden.

18 g H_2O enthalten bei gewöhnlicher Temperatur (15·56°) ${}^1/_2(1-\beta)$ g-Doppelmoleküle à 36 g, und β g-einfache Moleküle à 18 g. Wir haben folglich, da in der Beziehung ${}^1/_2(\omega)_d - (\omega_1)_e = \delta_1$ alles sich auf molekulare Mengen bezieht, und das Volum von 18·015 g H_2O bei 15·56° $= 18{\cdot}015 \times 1{\cdot}000956 = 18{\cdot}032$ ccm ist:

$$ {}^1/_2(1-\beta)(\omega_1)_d + \beta(\omega_1)_e = 18{,}03 \text{ ccm}, $$

während aus obigem Ausdruck für δ_1 hervorgeht:

$$ {}^1/_2\beta(\omega_1)_d - \beta(\omega_1)_e = \beta\delta_1 = 0{\cdot}207 \times 8{\cdot}44 = 1{\cdot}75 \text{ ccm}. $$

Beide Gleichungen ergeben sofort:

$$ \underline{{}^1/_2(\omega_1)_d = 19{\cdot}78 \text{ ccm}} \qquad \underline{(\omega_1)_e = 11{\cdot}34 \text{ ccm}.} \qquad (10) $$

Beziehen wir alle obigen Zahlenwerte auf 1 g, so wird:

$$ \underline{v_d = 1{\cdot}098} \qquad \underline{v_e = 0{\cdot}629} \qquad \underline{\varDelta = v_d - v_e = 0{\cdot}469 \text{ (1 g).}} $$

Setzen wir nun das totale Volum $= V$, so ist folglich:

$$ V = (1-\beta)v_d + \beta v_e = v_e + (1-\beta)\varDelta, $$

oder wenn gesetzt wird:

$$ \left.\begin{aligned} v_e &= v_0(1+at+bt^2+ct^3) \\ \varDelta &= \varDelta_0(1+at+bt^2+ct^3) \\ \beta &= \beta_0 \quad +pt+qt^2+rt^3 \end{aligned}\right\}, $$

$$ V = \left(v_0 + (1-\beta)\varDelta_0\right)(1+at+bt^2+ct^3), $$

oder:

$$ V = \left(V_0 - \varDelta_0(pt+qt^2+rt^3)\right)(1+at+bt^2+ct^3) = $$

$$ = V_0 + (aV_0 - p\varDelta_0)t + \left(bV_0 - (q+ap)\varDelta_0\right)t^2 + \left(cV_0 - (r+aq+bp)\varDelta_0\right)t^3, $$

da $v_0 + (1-\beta_0)\varDelta_0 = V_0$ ist.

In der allgemeinen Beziehung

$$ V = V_0 + At + Bt^2 + Ct^3 $$

wird somit:

$$ \left.\begin{aligned} A &= aV_0 - p\varDelta_0 \\ B &= bV_0 - (q+ap)\varDelta_0 \\ C &= cV_0 - (r+aq+bp)\varDelta_0 \end{aligned}\right\}. $$

Nun ist bei Wasser von 0° bis 10° [1]):

$$ \left.\begin{aligned} V_0 &= \quad 1{\cdot}000127 \\ A &= -65{\cdot}4322 \,.\, 10^{-6} \\ B &= \quad 8{\cdot}6345 \,.\, 10^{-6} \\ C &= -\ 0{\cdot}0661 \,.\, 10^{-6} \end{aligned}\right\}, $$

---

[1]) Landolt und Börnstein, S. 38.

und werden wir daraus die Werte von a, b und c berechnen, nämlich die Koëffizienten der Ausdehnung, wenn das Wasser nur aus einfachen Molekülen zusammengesetzt wäre, und somit sich bezüglich der thermischen Ausdehnung normal verhielt. Die gefundenen Werte werden wir dann vergleichen mit Werten von a, b und c bei anderen nicht-associierten Substanzen, welche kritische Temperaturen besitzen, die derjenigen des Wassers nahe kommen. Die Abweichung muss dann nicht zu gross sein.

Da $\Delta = 0{\cdot}469$ sich auf $15{\cdot}56^0$ bezieht, werden wir $\underline{\Delta_0 = 0{\cdot}463}$ nehmen[1]). Die Werte für p und q werden erhalten aus:

$$\begin{array}{lll} \beta_0 = 0{\cdot}172 & & \\ & 0{\cdot}045 & \\ \beta_{20} = 0{\cdot}217 & & 0{\cdot}002 \\ & 0{\cdot}047 & \\ \beta_{40} = 0{\cdot}264 & & 0{\cdot}002 \\ & 0{\cdot}049 & \\ \beta_{60} = 0{\cdot}313 & & \end{array}$$

woraus hervorgeht ($\beta = \beta_0 + pt + qt^2 + rt^3$):

$$\left.\begin{array}{l} p = 2200 \,.\, 10^{-6} \\ q = 2{\cdot}5 \,.\, 10^{-6} \\ r = 0 \end{array}\right\}.$$

Alsdann berechnet sich a aus:

$$a = \frac{A + p\Delta_0}{V_0} = \frac{-65{\cdot}4322 \,.\, 10^{-6} + 1018{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}}{1{\cdot}000127},$$

oder: $\underline{a = 953{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}}.$

Weiter b aus:

$$b = \frac{B + (q + ap)\Delta_0}{V_0} = \frac{8{\cdot}6345 \,.\, 10^{-6} + 2{\cdot}13 \,.\, 10^{-6}}{1{\cdot}000127},$$

oder: $\underline{b = 10{\cdot}76 \,.\, 10^{-6}}.$

Schliesslich c aus:

$$c = \frac{C + (r + aq + bp)\Delta_0}{V_0} = \frac{-0{\cdot}0661 \,.\, 10^{-6} + 0{\cdot}0121 \,.\, 10^{-6}}{1{\cdot}000127},$$

oder: $\underline{c = -0{\cdot}054 \,.\, 10^{-6}}.$

Nun wird Folgendes bei anderen nicht-associierten Körpern mit naheliegender (Wasser $= 365^0$) kritischer Temperatur gefunden[2]).

			$\times 10^{-6}$	
C_2Cl_4	$\tau_k = 330^0$	$a = 1002{\cdot}6$	$b = 0{\cdot}328$	$c = 0{\cdot}0158$
$AsCl_3$	356	979·1	0·967	0·00178
$TiCl_4$	358	942·6	1·346	0·00089
$C_{10}H_{16}$	376	900·3	1·960	−0·00450
$SiBr_4$	383	952·6	0·757	0·00029

[1]) Berechnet mit dem weiter unten berechneten a-Wert.

[2]) Landolt und Börnstein, S. 103, 107 u. 109. (Über C_6H_5Cl ($\tau_k = 360{\cdot}7$), $C_2H_4Br_2$ ($\tau_k = 365$), C_2HCl_3 ($\tau_k = 373$) habe ich keine Angaben finden können.)

Wie man ersieht, ist die Übereinstimmung des a-Wertes eine fast vollkommene: man konnte einen Wert zwischen 900 und 1000 erwarten, etwa 955 (der Mittelwert obiger a-Werte), und man findet 953. Dagegen ist der von uns berechnete b-Wert höher als der Mittelwert obiger b-Werte (etwa 1·07); wir finden 10·8. Doch dürfte dieser Umstand nicht zu hoch veranschlagt werden, da es auch andere nicht associierte Körper giebt mit abnorm hohen b-Werten, z. B. der ameisensaure Methylester mit $b = 10{\cdot}54$, u. a. Doch giebt es immerhin nur sehr wenige solcher Körper. Vergessen wir aber nicht, dass von uns von Anfang an die Ausdehnungskoëffizienten a, b und c der Doppelmoleküle denjenigen der einfachen Moleküle gleichgesetzt wurden [darum war auch $\Delta = \Delta_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$], und dass dieser Schluss bezüglich der Doppelmoleküle gerade bei den höheren Koëffizienten b und c gewiss nicht gerechtfertigt ist. Was diesen letzteren Koëffizienten c betrifft, so ist ein etwaiger Schluss mit Rücksicht auf die bedeutende Veränderlichkeit dieser Grösse (dieselbe kann sogar ihr Vorzeichen ändern) wohl nicht gestattet.

Man wird also sagen können: Der Ausdruck

$$V = (1 - \beta) v_d + \beta v_e = v_e + (1 - \beta) \Delta$$

ist durch die Änderung von β mit der Temperatur, nämlich:

$$\beta = 0{\cdot}172 + 2200 \,.\, 10^{-6} t + 25 \,.\, 10^{-6} t^2,$$

vollkommen im stande, aus dem normalen a-Werte $953{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}$ der Wärmeausdehnung den abnormen A-Wert bei Wasser, nämlich $-65{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$, zu erklären. Und damit auch die Erscheinung der maximalen Dichte bei 4^0. Dabei ist in

$$A = a V_0 - p \Delta_0$$

für Δ_0 derjenige Wert von Δ benutzt, welcher aus der Kontraktion von Wasser-Alkoholgemischen berechnet ist. Die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle ist somit im stande, sowohl qualitativ als quantitativ nicht nur die Kontraktion, sondern auch die unregelmässige Ausdehnung des Wassers zu erklären.

Es würde uns jetzt zu weit führen, auch den Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers in unsere Betrachtungen einzureihen, doch ist auch hier die bei der Spaltung der Doppelmoleküle absorbierte Wärme ($\pm$ 1900 Kal.) im stande, den Verlauf von c_v wiederzugeben.

Berechnen wir schliesslich noch den normalen a-Wert bei Äthylalkohol ($\tau_k = 234^0$).

Da nach Kopp[1] $V = V_0 (1 + 0{\cdot}001041^4 \,.\, t + \text{u. s. w.})$, so ist:

---

[1] Landolt und Börnstein, S. 104. Nach Pierre (ebenda) ist 1041^4 durch 1048^6 zu ersetzen.

$$A = 0{\cdot}001041^4 . V_0,$$

und somit:

$[\varDelta = 2{\cdot}06 : 46{\cdot}045 = 0{\cdot}0447;\ \varDelta_0 = 0{\cdot}0440:\ V_0 = 0{\cdot}80625^{-1} = 1{\cdot}2403]$ [1])

$$a = \frac{A + p\varDelta_0}{V_0} = 1041{\cdot}4 . 10^{-6} + 78{\cdot}1 . 10^{-6},$$

da p wie bei Wasser $= 2200 . 10^{-6}$ ist.

Folglich $\underline{a = 1119{\cdot}5 . 10^{-6}}$.

Nun wird bei nachstehenden Körpern, deren kritische Temperatur derjenigen des Alkohols nahe liegt, für a gefunden [2]):

C_3H_7Cl	$\tau_k = 221^0$	$a = 1331 . 10^{-6}$
C_2H_5Br	226	1338 „
Äthylformiat	230	1364 „
Methylacetat	230	1350 „
$SiCl_4$	230	1294 „
Diallyl	234	1342 „
Äthylacetat	240	1259 „
C_3H_5Cl	241	1321 „
C_6H_{14}	250	1295 „
CH_3J	255	1144 „
Methylpropionat	256	1305 „
$C_2H_4Cl_2$	260	1119 „
$CHCl_3$	260	1107 „

Wie man sieht, ist der von uns berechnete Wert, nämlich 1120, niedriger als der Mittelwert bei Körpern mit $\tau_k = 234^0$ bis 244^0, welcher $= \pm 1300$ beträgt. Doch sind bei den drei letzteren Körpern die a-Werte dem gefundenen nahezu gleich. Eine Änderung im Werte von $\varDelta_0$ hat wegen der Kleinheit des Gliedes $\frac{p\varDelta_0}{V_0}$ nur wenig Einfluss. Jedenfalls wird der zu niedrige Wert 1041 durch den Einfluss des Koëffizienten p zu 1120 erhöht und damit innerhalb des Gebietes der möglichen Werte gebracht, ebenso wie der ganz abnormale Wert — 65·4 bei Wasser durch das Inrechnungziehen von $\frac{d\beta}{dt}$ zu dem normalen 953 erhöht wurde.

[1]) Landolt und Börnstein, S. 223.

[2]) Landolt und Börnstein, l. c.

Utrecht, 20. Juni 1899.

Über die Aktivität der Oxybrenztraubensäure.

Von

J. H. Aberson.

Im Jahre 1891 erhielt Will[1]) beim Abbau der Cellulose eine Säure, welche er Oxybrenztraubensäure nannte. Die Säure ist sirupförmig; die Salze trocknen firnisartig ein, nur das Osazon war krystallisiert zu erhalten; aber aus dieser Verbindung konnte die Säure nicht unzersetzt wieder gewonnen werden.

Über die Struktur der Säure sagt Will folgendes:

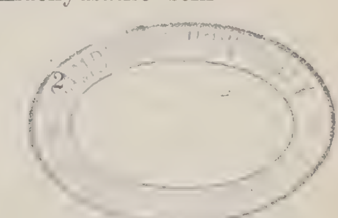
„Für die Konstitution dieser Säure bleiben aber nun, wenn man die Resultate der im vorstehenden besprochenen Versuche zusammenfasst, noch die zwei Möglichkeiten: die Säure könnte entsprechend den nachfolgenden beiden Formeln entweder eine Keton- oder eine Aldehydsäure sein, nämlich:

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} {}^{\diagup\!\!\diagup O} \\ {}_{\diagdown O-H} \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} {}^{\diagup H} \\ {}_{\diagdown O-H} \end{cases} \\ | \\ COH \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} C\begin{cases} {}^{\diagup\!\!\diagup O} \\ {}_{\diagdown OH} \end{cases} \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Beide Säuren müssen wie Lävulose und Dextrose dasselbe Osazon liefern. Die Beständigkeit der Säure gegenüber Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, sowie gegen Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser spricht aber dafür, dass eine Ketonsäure, nicht eine Aldehydsäure vorliegt, und dass der fragliche Körper die Oxybrenztraubensäure ist. Vielleicht spricht auch die Eigenschaft der Säure, die Ebene des polarisierten Lichts nach links zu drehen, wie es auch der Fruchtzucker thut, dafür, dass in beiden die gleiche Atomgruppe $\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ enthalten ist."

Wie leicht einzusehen, ist dieses keine genaue Konstitutionsbestimmung. Mehr oder weniger Beständigkeit gegenüber Brom oder Kalkwasser will noch gar nicht sagen, dass es keine Aldehydsäure sein

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 400.



kann. Auch die Linksdrehung der Polarisationsebene für die Konstitution
$C=O$ anzuführen, hat keinen Sinn.
$|$
CH_2OH

Wie bekannt, ist diese Konstitution im Streit mit der Theorie der optischen Aktivität; die Säure dreht die Polarisationsebene, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen.

Es giebt aber noch zwei Möglichkeiten, entweder die Säure war mit aktiven Substanzen verunreinigt, oder es ist eine Aldehydsäure. Dieses nachzuweisen, ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Säure wurde bereitet, wie Will angiebt, nach dem Verfahren von Eder[1]). 200 g Kollodiumwolle wurden in 1250 ccm Alkohol-Äther-Mischung zu einem dicken Brei gelöst. Diese Lösung wurde versetzt mit 250 g Natriumhydroxyd gelöst in 2500 ccm 50 %igem Spiritus. Nach 24 Stunden wurde die wässerige Lösung mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingeengt, mit Wasser versetzt und durch Bleiessig gefällt. Das Bleisalz wurde mit viel Wasser ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff entbleit.

Das farblose Filtrat wurde trocken gedampft und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis in einer Probe kein Stickstoff mehr nachzuweisen war.

Die braune Masse wurde in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz durch H_2S zersetzt; das Filtrat wurde durch Tierkohle entfärbt. 10 ccm dieser etwas gelb gefärbten Lösung neutralisierten 88·5 ccm $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$; berechnet als $COOHCOCH_2OH$ enthält die Lösung 9·2 g pro 100 ccm.

Diese Säurelösung reduziert sehr leicht alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Kochen mit Fehlingscher Lösung wurde Cuprooxyd abgeschieden. Durch Erwärmen mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung wurde ein Osazon erhalten, welches nach Umkrystallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 206—208° hat. Will giebt für sein Osazon 205° an. Die Lösung der Säure dreht im 400 mm-Rohr die Polarisationsebene 1·8° links, deshalb $[\alpha]_D = 4{\cdot}3$.

Nach Verdampfung des Lösungsmittels aus 400 ccm Lösung zeigte sich beim Stehen auf dem Wasserbade noch NO_2; darauf wurde die Säure einige Stunden im Trockenschrank auf 95° erhitzt.

Nachdem der Rest in Wasser gelöst war, drehte sie im 400 mm-Rohr das Licht 0·4° links (10 ccm dieser Lösung sättigten 69 ccm $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$); deshalb $[\alpha]_D = 1{\cdot}3$. Nach Wiederholung des Ein-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 185a.

trocknens und Erhitzens während zehn Stunden auf 95—100° war die Aktivität ganz aufgehoben. — Diese inaktive Säure zeigte noch ganz das gleiche Verhalten gegenüber Reagenzien, wie die aktive Masse.

Aus der Elementaranalyse des Calciumsalzes dieser Säure erhielt ich folgende Zahlen:

0·3154 g Calciumsalz lieferten 0·3351 g CO_2 und 0·070 g H_2O,
0·2845 g Calciumsalz lieferten 0·0661 g CaO.

	Gefunden		Ber. für $(C_3H_3O_4)_2Ca$
C	29·0	—	29·29
H	2·4	—	2·44
Ca	—	16·6	16·26

Die Aktivität dieser unreinen Säure ist zweifelsohne einer N-haltigen Verunreinigung zuzuschreiben.

Ich habe nun versucht, die Konstitution der Säure genauer nachzuweisen.

6 g der Säure wurden mit wasserfreier Blausäure im Rohre eingeschmolzen. Nach fünf Tagen wurde das Rohr im Wasserbade zehn Stunden erhitzt; danach wurde es geöffnet, 5 ccm Salzsäure hinzugefügt und einen Tag hingestellt für die Verseifung des Nitrils zu Amid; darauf wurde mit Überschuss von Baryt gekocht.

Beim Kochen entsteht ein Niederschlag, teilweise aus Baryumkarbonat bestehend. Da ich die neu entstandene Verbindung nicht krystallisiert erhalten konnte, habe ich die Substanz auf folgendem Wege gereinigt.

Das Filtrat von $BaCO_3$ wurde stark eingeengt und mit Alkohol präzipitiert, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Bleiessig und Alkohol gemischt; das entstandene Bleisalz durch H_2S zersetzt. Die abgeschiedene Säure wurde in Barytsalz verwandelt, mit Alkohol präzipitiert und getrocknet.

0·3059 g bei 120° C. getrocknetes Barytsalz lieferte 0·2232 g Baryumsulfat, gefundene Barytzahl gleich 42·9.

Da diese Zahl mit keiner der erwarteten Substanzen stimmte, stellte es sich bald heraus, dass das gebildete Barytsalz ein Gemenge war.

Durch Aufkochen mit wenig Wasser löst sich der eine Teil leicht auf, während der andere Teil sehr schwer löslich ist. Auch zeigte es sich, dass die bei der Verseifung des Nitrils sich bildende unlösliche Substanz nur teilweise $BaCO_3$ war, es enthielt noch das schwer lösliche Barytsalz.

Das leicht lösliche Barytsalz wurde mit Alkohol niedergeschlagen. Es lieferte folgende Zahlen:

0·2031 g Barytsalz lieferten 0·1547 g CO_2 und 0·048 g H_2O,
0·2060 g Salz lieferten 0·1380 g $BaSO_4$.

	Gefunden		Ber. für $(C_3H_5O_4)_2Ba$
C	20·8	—	20·74
H	2·6	—	2·88
Ba	—	39·4	39·56

Das schwer lösliche Salz lieferte bei 140° getrocknet folgendes Resultat:

0·1473 g Barytsalz lieferten 0·0918 g CO_2 und 0·021 g H_2O,
0·1683 g Salz lieferten 0·1369 g $BaSO_4$.

	Gefunden		Ber. für $C_4O_6H_4Ba$
C	17·0	—	16·82
H	1·5	—	1·40
Ba	—	47·8	48·14

Das leicht lösliche Salz stimmt mit der Formel für Baryumglycerat, das schwer lösliche mit Baryumtartrat.

Wiederholung des Versuches mit 100 g Kollodiumwolle als Ausgangsmaterial lieferte eine vollständig inaktive Säure, aber die Quantität betrug nur 3·6 g.

Beim Verarbeiten von 400 g Kollodiumwolle wurde eine unreine Säure erhalten, welche bei einem Gehalt von 12·3% eine Linksdrehung von 2·3° im 500 mm-Rohr zeigte. Nach fünftägigem Erhitzen auf 100° war das Drehungsvermögen bei einer 10·6%igen Lösung im 500 mm-Rohr nur 0·2° links. Durch Eintrocknen auf dem Wasserbade und einstündiges Erhitzen drehte die Säurelösung nicht mehr.

Diese inaktive Säure wurde wieder mit Blausäure im Rohre eingeschlossen und im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wurde auf gleiche Weise behandelt wie beim ersten Versuch; das getrocknete leicht lösliche Baryumsalz lieferte folgende Zahlen:

0·2064 g Barytsalz lieferten 0·1585 g CO_2 und 0·0557 g H_2O,
0·2843 g Barytsalz lieferten 0·1909 g $BaSO_4$.

	Gefunden		Ber. für $(C_3H_5O_4)_2Ba$
C	20·9	—	20·74
H	3·0	—	2·88
Ba	—	39·3	39·56

Das schwerlösliche Barytsalz war durch Kochen ganz gespalten.

Aus dem leicht löslichen Barytsalz wurde die Säure bereitet. Sie stellte einen dicken Sirup dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Das Bleisalz ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Die Säure stimmt in ihren Eigenschaften vollständig mit Glycerinsäure überein.

Aus dieser Untersuchung geht deshalb hervor, dass die Oxybrenztraubensäure Blausäure addiert hat.

Durch Kochen mit Barytwasser ist das Nitril verseift, und die erhaltene Säure ist eine Weinsäure, Isoweinsäure. Diese Säure spaltet beim Kochen leicht CO_2 ab, um in Glycerinsäure überzugehen.

Der Reaktionsverlauf ist deshalb folgender:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2OH{-}C{=}O{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\backslash OH}} & \rightarrow & CH_2OH{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/ OH}{\backslash C{\equiv}N}}{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\backslash OH}} & \rightarrow & CH_2OH{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/ OH}{\backslash C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\backslash OH}}}}{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\backslash OH}} & \rightarrow & CH_2OH{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/ OH}{\backslash H}}{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\backslash OH}} \\ \text{Oxybrenztrauben-säure} & & \text{Isoweinsäure-nitril} & & \text{Isoweinsäure} & & \text{Glycerinsäure} \end{array}$$

Wenn die Oxybrenztraubensäure eine Aldehydsäure gewesen wäre, sollte gewöhnliche Weinsäure entstanden sein, welche Säure beim Kochen keine Kohlensäure abspaltet.

Es ist hiermit festgestellt, dass die Oxybrenztraubensäure wirklich die von Will angenommene Struktur besitzt, aber dass das durch Will beobachtete Drehungsvermögen von einer Verunreinigung stammte, vielleicht einer stickstoffhaltigen Verbindung.

Die Oxybrenztraubensäure hat kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, aber sie besitzt auch keine optische Aktivität.

Der Widerspruch zwischen der schönen van't Hoffschen Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und der optischen Aktivität ist hierdurch aufgehoben.

Wageningen, 15. Juli 1899.

Chem. Laboratorium der Hoogere-Land- und Boschbouwschool.

The Osmotic Pressure of Concentrated Solutions.

By

Thomas Ewan.

With 1 figure in the text.

An ideal solution is distinguished by the facts that no heat is evolved or absorbed and no change of volume occurs when it is diluted. The osmotic pressure of such a solution is proportional to its concentration so long as the temperature remains unchanged. It is undoubtedly true that sufficiently dilute solutions of most substances behave in the same way as ideal solutions, but before this sufficiently dilute state is attained, in many cases, the solutions have become so attenuated that it is difficult to measure their properties with sufficient accuracy and it becomes necessary to resort to extrapolation of results obtained with more concentrated solutions. Moreover, the very dilute solutions form only a very small portion of the total field which is open to study, and the extremely interesting and important results obtained from them encourage the hope that even more may result from a knowledge of the general law connecting osmotic pressure and concentration of which the law for ideal solutions represents the limit. In the following pages I venture to add another to the numerous more or less successful attempts which have already been made to discover such a law.

The method adopted is to measure the osmotic pressures of a number of solutions of a substance with all possible accuracy and then find the simplest empirical formula which will represent these pressures in terms of the concentration. If it should be found that this formula is generally applicable it would attain the dignity of a natural law. In order to simplify the investigation as far as possible it is desirable to begin with the simplest possible case, that of a substance which does not polymerise or dissociate when dissolved. The knowledge of the law connecting the osmotic pressure and concentration of solutions containing only one kind of dissolved molecule would then serve as a starting-point for the investigation of the more complex case of solu-

tions containing two or more kinds of molecules. My experiments were begun with aqueous solutions of cane sugar, but circumstances have unfortunately made it impossible for me to carry out the investigation of this single case with the completeness desired or to extend it to other compounds. The incomplete results obtained are, however, perhaps not wholly without interest.

Method of determining the Osmotic Pressure.

The osmotic pressure of a concentrated solution is scarcely susceptible of direct determination; it may, however, be calculated from the freezing-point of the solution. The connection between the two is obtained from a well known cycle of reversible operations which may be briefly reproduced here for the special case of an aqueous solution of sugar.

Beginning with a solution of 1 g of sugar in m g of water at its absolute freezing-point, F, perform the following reversible operations:

1. Allow dm g of ice to separate out. The quantity of heat which must be added in order to keep the temperature constant is:

$$-W_F\,dm + \frac{\partial Q_F}{\partial m}\,dm.$$

W_F is the heat of fusion of one gram of ice and $\frac{\partial Q_F}{\partial m}$ the heat evolved when the solution is diluted, both at the temperature F.

2. Heat the ice and solution separately to the temperature T_0 (the freezing-point of water on the absolute scale). The quantity of heat added is:

$$dm\int_F^{T_0} c_i\,dT + (1 + m - dm)\int_F^{T_0}\left(c_l - \frac{dc_l}{dm}\,dm\right)dT.$$

c_i is the specific heat of ice and c_l the specific heat of the original solution.

3. Melt the dm gram of ice at T_0. The quantity of heat added is $W_0\,dm$, where W_0 is the heat of fusion of 1 gram of ice at T_0.

4. Heat the dm gram of water and the solution to any temperature T. The quantity of heat added is:

$$dm\int_{T_0}^{T} c_w\,dT + (1 + m - dm\int_{T_0}^{T}\left(c_l - \frac{dc_l}{dm}\,dm\right)dT.$$

5. Return the water to the solution, by means of a semi-permeable membrane, at the temperature T. The quantity of heat required to maintain the temperature constant is, $-\frac{\partial Q_T}{\partial m}\,dm + \frac{Pv_0}{J}\,dm$, where P is the osmotic pressure of the solution at the temperature T,

J is the mechanical equivalent of heat, and v_0 is the increase which the volume of the solution undergoes when 1 g of water is added to it at constant concentration.

6. Cool the solution to the temperature F. The quantity of heat added is $-(1+m)\int_F^T c_l\, dT$.

For this cycle of reversibe operations we have $\int \frac{dQ}{T} = 0$, from which, after performing the integrations and writing $c_w - c_i = c$, and

$$\left(c_w - c_l - (1+m)\frac{dc_l}{dm}\right) = c_L,$$

we obtain:

$$\frac{W_0}{T_0} - \frac{W_F}{F} + \frac{1}{F}\frac{\partial Q_F}{\partial m} - \frac{1}{T}\frac{\partial Q_T}{\partial m} + \frac{Pv_0}{JT} - c\log\frac{T_0}{F} + c_L\log\frac{T}{F} = 0. \quad (1)$$

It is readily shown (this Zeitschr. **14**, 411 (1894)) that:

$$\frac{\partial Q_F}{\partial m} - \frac{\partial Q_T}{\partial m} = c_L(F - T),$$

from which we obtain:

$$\frac{1}{F}\frac{\partial Q_F}{\partial m} - \frac{1}{T}\frac{\partial Q_T}{\partial m} = \frac{\partial Q_T}{\partial m}\left(\frac{1}{F} - \frac{1}{T}\right) + c_L\left(1 - \frac{T}{F}\right).$$

We have also $W_0 - W_F = c(T_0 - F)$, from which:

$$\frac{W_0}{T_0} - \frac{W_F}{F} = W_0\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{F}\right) - c\left(1 - \frac{T_0}{F}\right).$$

Substituting these expressions in equation (1) and expanding the logarithm, neglecting the terms of the expansion beyond the second, we obtain finally:

$$\frac{Pv_0}{JT} = W_0\left(\frac{1}{F} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{c}{2}\left(\frac{T_0 - F}{F}\right)^2 - \frac{\partial Q_T}{\partial m}\left(\frac{1}{F} - \frac{1}{T}\right) + \\ + \frac{c_L}{2}\left(\frac{T - F}{F}\right)^2 \quad (2)$$

Experimental data.

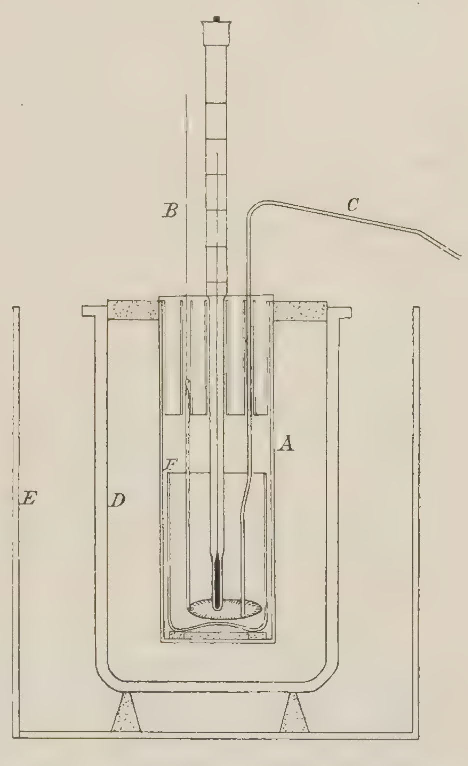
In order to calculate the osmotic pressure, P, of a solution by means of equation (2) it is necessary to determine

1. The freezing-point, F, of the solution.
2. The heat of dilution, $\frac{\partial Q}{\partial m}$.
3. The temperature coefficient of the heat of dilution, c_L.
4. The change of volume accompanying dilution, v_0.

A knowledge of the heat of fusion, the specific heats in the solid and liquid states and the freezing-point of the solvent is also required.

1. The freezing-point.

The apparatus employed is shown in the accompanying diagram. In designing it I borrowed freely what appeared to me to be the good points of the apparatus used by other workers, so that a very brief description will suffice; the principal object kept in view was the avoidance of any constant error which would influence all the results in the same direction. The solution is contained in the glass tube *F*, and is stirred by means of a glass rod carrying a ring of platinum wire to which a thin strip of a feather is attached in the way described by Loomis. The apparatus is arranged so that the convergence temperature of the solution coincides as nearly as possible with its freezing-point. The glass tube containing the solution is placed in a brass tube, *A*, the upper end of which is closed by a kind of hollow stopper, also made of brass, through which three narrow tubes pass, providing openings for the stirrer, the thermometer and the glass tube, *C*. The hollow stopper is filled with a cryohydrate



having practically the same freezing-point as the solution, and the brass tube is then immersed in the glass vessel, *D*, which is filled with the same cryohydrate. The cryohydrate is kept at its freezing-point by means of a mixture of ice and salt which is packed round it in the large vessel, *E*. The whole apparatus was covered externally with bad conductors of heat. In this way the solution is contained in a closed chamber the walls of which are maintained at a constant temperature differing very little from its freezing-point. The glass rod of the stirrer is so short that it is never exposed to the outside air; it is suspended by a silk thread and moved up and down at constant speed by a mechanical arrangement which also taps the thermometer gently. Conduction of heat to the solution from outside, through the stem of

the thermometer or the glass tube C, is prevented by the cold layer of cryohydrate in the hollow stopper. The glass tube containing the solution stands on a ring of cork and to prevent possible radiation of heat to it, it is wrapped in thin aluminium foil. In order to facilitate the attainment of equilibrium between the ice and solution a very large quantity of ice was used. The solution was cooled in a freezing mixture and vigorously stirred until a quantity of small crystals of ice sufficient to convert it into a rather thick paste had separated out. The tube containing the pasty mass was then placed in position in the brass vessel, surrounded by the cryohydrate, and slowly and regularly stirred until its temperature remained unchanged for about half an hour. This constant temperature was taken as the freezing-point. An ordinary Beckmann's thermometer was employed; when not in use it was kept in a vertical position with its bulb in ice. Its zero-point rose 0·001° during the period of the experiments. The experiments were made as follows:

a. The convergence temperature was determined with a mixture of ice and water in place of cryohydrate. Pure water was placed in the glass tube F, the apparatus put in position and the stirrer started. Readings of the temperature were then made at regular intervals of time from which the convergence temperature was readily obtained.

b. The zero-point was then determined by freezing the water, replacing it in the apparatus and stirring until the reading of the thermometer became stationary.

c. A cryohydrate of suitable freezing-point is filled into the hollow-stopper and the vessel surrounding the brass tube, and the new convergence temperature determined.

d. The freezing-point of the sugar solution is determined in the way already described. The solution of sugar is of course made up of such concentration that after the separation of ice it has nearly the same freezing-point as the cryohydrate.

With this apparatus the convergence temperature is almost the same as the freezing-point of the cryohydrate; for example:

Cryohydrate	Approximate freezing-point of the cryohydrate	Convergence temperature
Water	0·0	— 0·02
Saturated K_2SO_4 solution	— 1·52	— 1·5 to — 1·506
Saturated $Pb(NO_3)_2 + KNO_3$ solution	— 5·2	— 5·15

e. As soon as the constant freezing-point of the sugar solution was attained a sample of the solution was drawn off by means of the

tube C the lower end of which was covered with fine linen which effectually held back the crystals of ice. The specific gravity of the sample was then determined at 17·5°, by means of an Ostwald pycnometer containing about 11·5 ccm, and the corresponding concentration extracted from the table given by Gerlach (Zeitschr. anal. Chem. **8**, 295).

To test the accuracy of this determination a solution containing 21·018 % of sugar was prepared with great care and its specific gravity at 17·5° (compared with water at the same temperature), found to be 1·08772. According to Gerlach a solution of this specific gravity contains 21·00 % of sugar.

The water used was always carefully redistilled and the sugar was made from a sample of sugar candy, crystallised in large, transparent colourless crystals, by recrystallising it twice from dilute alcohol. A determination of the ash gave 0·008 %; the sugar had no action on Fehling's solution.

It may be noted that in a determination of the freezing-point carries out in the way described the convergence temperature and the freezing-point tend to become identical owing to the separation or melting of ice. The determination is similar to that of the solubility of a salt.

The following table contains the most trustworthy results obtained. In it, g is the weight of sugar dissolved in 100 g of water and t the depression of the freezing-point.

Table 1.

g	t	Molecular depression $\frac{t}{g} \cdot 342$	Molecular depression		
			R	P_i	P_0
29·82	1·768	20·28	20·47	21·30	19·70
43·14	2·6824	21·26	21·38	21·19	20·95
53·17	3·420	22·00	22·11	21·59	
56·18	3·630	22·10	22·31	21·75	
72·19	4·885	23·14	23·56	22·67	

For comparison, the values of the molecular depressions found by other observers are included in the table. Those under R are calculated from the formula $\frac{t}{g}\, 342 = 18{\cdot}72 + 0{\cdot}99\, t$ given by Raoult (this Zeitschrift **27**, 653, 1898) as representing his latest and most accurate results. Raoult's actual measurements only extend to a depression of the freezing-point slightly exceeding 2° so that all the numbers except the first are extrapolated.

The numbers under P_i are interpolated from the results given by Pickering (Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3333, 1891) and those under P_0 from Ponsot's measurements (Thèses sur la congélation des solutions aqueuses étendues. Paris 1896, p. 52).

My own results (in the third column) are well reproduced by the formula $\frac{t}{g} 342 = 18{\cdot}58 + 0{\cdot}97\,t$, which gives numbers rather less than 1 % smaller than Raoult's. Neither the method of Pickering nor that of Ponsot is free from objection, the divergence between the different results emphasises the necessity of extreme care in testing the accuracy of the experimental data before building up a theoretical superstructure upon them.

2. The Heat of dilution.

The heat of dilution of solutions of cane sugar has been determined by E. von Stackelberg (this Zeitschrift **26**, 546, 1898) and by myself (this Zeitschrift **14**, 422, 1894). From the latter set of measurements it appears that the quantity of heat evolved by dilution of a solution containing more than about 8 g of water to 1 g of sugar is too small to be measured by the method used (breaking a thin glass bulb containing the solution, in a calorimeter full of water and measuring the rise of temperature). The numbers in the following table are calculated from my old experiments together with two new ones. In the table, Q is the quantity of heat (in small calories) evolved when a solution containing 1 g of sugar and 0·6051 g of water is diluted until it contains m grams of water to 1 g of sugar, at about 14°; Q calculated, is obtained from the formula:

$$Q = \frac{1{\cdot}25(m - 0{\cdot}6051)}{0{\cdot}6 + m}. \tag{3}$$

Table 2.

m	Q	Q calculated
1·0758	0·336	0·351
1·4265	0·411	0·507
1·836	0·703	0·632
2·424	0·891	0·725
5·676	1·074	1·010
10·5	1·107	1·114

v. Stackelberg has made similar determinations; his most concentrated solution contained 1·316 g of water to 1 g of sugar. If we have three solutions containing m_1, m_2 and m_3 g of water to 1 g of sugar

the quantity of heat evolved by dilution from m_2 to m_3 will be equal to the difference between the quantities of heat evolved by dilution, first, from m_1 to m_3 and secondly, from m_1 to m_2. It is therefore possible to calculate from equation 3 the quantities of heat which should be evolved in v. Stackelberg's experiments and so obtain a very desirable test of its accuracy. In table 3 the numbers calculated in this way are compared with v. Stackelberg's experimental results. The initial solution contained m_1, the final solution m_2 g of water to 1 g of sugar.

Table 3.

m_1	m_2	Q	Q calculated
1·316	2·132	0·252	0·235
1·316	3·121	0·396	0·381
1·316	5·637	0·541	0·544
1·316	10·44	0·663	0·649

The agreement between the observed and calculated numbers shows that equation (3) represents the heat of dilution of solutions of cane sugar with substantial accuracy. From it we obtain;

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \frac{1·506}{(0·6 + m)^2}. \tag{4}$$

The quantity $\frac{\partial Q}{\partial m}$ may be called the heat of dilution at constant concentration; equation (4) is true for a temperature of about 14⁰.

The Temperature coefficient of $\frac{\partial Q}{\partial m}$.

The influence of temperature on the heat of dilution at constant concentration is given by the equation (this Zeitschr. **14,** 411, 1894)

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) = c_w - c_l - (1 + \mathrm{m}) \frac{dc_l}{dm} = c_L,$$

where c_w is the specific heat of water and c_l that of the solution.

Marignac (N. arch. ph. et Nat. **39,** 217) has determined the specific heats of solutions of cane sugar of the composition $C_{12}H_{22}O_{11} + nH_2O$ with the following results.

Table 4.

n	c_l found	c_l cal. A	c_l cal. B
25	0·7558	0·7538	0·7560
50	0·8425	0·8430	0·8422
100	0·9091	0·9090	0·9080
200	0·9500	0·9505	0·9505
400	0·9742	0·9741	0·9749

The numbers in the third column are calculated from the formula given by Marignac, i. e. $c_l = 1 - \frac{195}{342 + 18n}$, those in the fourth column from the formula $c_l = \frac{1 \cdot 002n + 10 \cdot 03}{n + 21 \cdot 4}$. The value of c_L calculated by means of the first formula is zero, whilst the second gives it a small negative value. A further investigation is desirable since, according to Gümlich & Wiebe (Wied. Ann. **66,** 530, 1898), the method used by Marignac is not free from error. In what follows, however, I have used the values of c_L obtained from the second formula; this has no influence on the general results obtained.

The change of volume accompanying dilution.

When 1 g of water is added to an infinitely large quantity of a solution of sugar containing m g of water to 1 g of sugar the increase of volume, v_0, of the solution is given by the equation[1]):

$$v_0 = \frac{1}{\Delta}\left(1 + \frac{s}{\Delta}\frac{d\Delta}{ds}\right).$$

In this equation Δ is the density of the solution and s the weight of dissolved substance contained in 1 g of the solution.

Summary of experimental results.

The following table gives a summary of the experimental results of which the details have been given and which will be employed in the subsequent calculations.

Table 5.

Grams of water to 1 g of sugar m	Number of molecules of water to 342 g of sugar n	Volume of solution containing 342 g of sugar V ccm	Specific gravity $\frac{17 \cdot 5^0}{17 \cdot 5^0}$ (Gerlach) Δ	Change of volume on dilution v_0	Depression of freezing-point $T_0 - F$	Heat of dilution $\frac{\partial Q}{\partial m}$ at 14°	Temperature coefficient of heat of dilution c_L
3·3535	63·67	1357·6	1·096656	0·99910	1·768	0·0964	— 0·0018
2·3181	44·01	1004·1	1·130261	0·99819	2·6824	0·1769	— 0·0044
1·8809	35·71	854·8	1·152594	0·99736	3·420	0·2447	— 0·0063
1·7801	33·80	820·4	1·158876	0·99713	3·630	0·2659	— 0·0070
1·3852	26·30	685·9	1·189375	0·99577	4·885	0·3821	— 0·0100

T_0 = Freezing point of water = 273.
W_0 = Heat of fusion of 1 g of ice at 0° = 79·7 cal.
c = Difference between the specific heats of water and ice = 0·526 cal.
M_0 = Molecular weight of water (considered as a perfect gas) = 18·014.
T = Mechanical equivalent of heat = 42730 g cm.
R = The gas constant, for hydrogen, = 84820 g cm.

[1]) Gouy und Chaperon, Ann. Chim. Phys. (6) **12,** 384 (1887).

The osmotic pressure.

Instead of at once calculating the osmotic pressure of the solutions, it is in the first instance more convenient to employ its differential coefficent with respect to the temperature, because it is practically independent of the temperature. By partial differentiation of equation (2) with respect to T at constant volume we obtain

$$\left(\frac{\partial (Pv_0)}{\partial T}\right)_V = J\left[W_0\left(\frac{T_0-F}{FT_0}\right) - \frac{c}{2}\left(\frac{F-T_0}{F}\right)^2 - \frac{1}{F}\frac{\partial Q_T}{\partial m} + \right.$$
$$\left. + \frac{3c_L}{2}\left(\frac{F-T}{F}\right)^2\right]. \qquad (5)$$

It will be noticed that all the terms on the right of the equation are independent of T, with the exception of the last. From the following table of the values of the different terms, for the solutions in table 5, their relative importance is readily seen. The influence of the term containing c_L is obviously small, its maximum value being about 2% of the whole result.

Table 6.

m	$W_0 \frac{T_0-F}{T_0}$	$\frac{c}{2}\left(\frac{T_0-F}{F}\right)^2$	$\frac{\partial Q_T}{\partial m}$	$\frac{3c_L}{2}\left(\frac{F-T}{F}\right)^2$	$\left(\frac{\partial Pv_0}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
3·3535	0·51616	0·00303	0·09635	— 0·00246	65·12	65·18
2·3181	0·78310	0·00700	0·17686	— 0·00684	93·65	93·82
1·8809	0·99846	0·01141	0·24470	— 0·01064	115·98	116·29
1·7801	1·05970	0·01286	0·26586	— 0·01212	121·96	122·32
1·3852	1·42610	0·02341	0·38215	— 0·01995	159·47	160·14

In Table 6, $T = 273 + 14$. The values of $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ in the last column are calculated on the assumption that v_0 is independent of the temperature and that therefore $\left(\frac{\partial (Pv_0)}{\partial T}\right)_V = v_0 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ which is very nearly true.

It now remains to find an empirical formula which will represent the values of $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ as a function of the concentration. Of those tried the following is the most satisfactory because all the quantities occurring in it have a physical significance.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - \frac{V - nM_0 v_0}{m}} \qquad (6)$$

In this equation V is the volume of solution which contains 342 g of sugar and nM_0 g of water; nM_0v_0 is the increase of volume which would occur if nM_0 g if water were added to the solution

without appreciably changing its concentration. The difference $(V - nM_0 v_0)$ is therefore to some extent a measure of the volume occupied by 342 g of sugar in the solution; the figures given in table 7 show that it is approximately constant.

The quantity $\frac{V - nM_0 v_0}{m}$ is therefore analogous to the quantity represented by b in van der Waals' equation in so far as it represents a correction due to the volume occupied by the dissolved substance, but differs from it in being proportional to the concentration. It therefore diminishes as V increases and the simpler equation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

will be very nearly true for solutions of sugar which are by no means infinitely dilute.

Table 7 also contains a comparison of the values of $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ found experimentally and calculated from equation 6, from which it will be seen that the agreement between them is fairly good.

Table 7.

m	$V - nM_0 v_0$	$\frac{V - nM_0 v_0}{m}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ experimental	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ calculated
3·3535	211·7	63·1	65·2	65·5
2·3181	212·7	91·8	93·8	93·0
1·8809	213·0	113·2	116·3	114·4
1·7801	213·5	120·0	122·3	121·1
1·3852	214·0	154·5	160·1	159·7

The connection between the osmotic pressure itself and the concentration may now be obtained in the following way.

For an isothermal reversible process, the diminution of the free energy, F, is given by the equation[1]:

$$F - Q = T\frac{dF}{dT}. \tag{7}$$

Where Q is the decrease of the total energy. When the change considered is the reversible passage of 1 g of a solvent into a large quantity of a solution through a semipermeable membrane at the temperature T, equation (7) may be written:

$$Pv_0 = T\frac{\partial(Pv_0)}{\partial T} + J\frac{\partial Q_T}{\partial m}.$$

[1]) See Nernst, Wied. Ann. **53**, 57 (1894).

Substituting the value of $\frac{\partial (P v_0)}{\partial T}$ given by equation (6) we obtain:

$$P = \frac{RT}{V - \frac{V - n M_0 v_0}{m}} + \frac{J}{v_0} \frac{\partial Q_T}{\partial m}. \qquad (8)$$

In order to completely solve the problem of finding a connection between osmotic pressure and concentration it is needful to know the connection between $\frac{\partial Q_T}{\partial m}$ and the concentration. This would require careful investigation of the heat of dilution of a number of substances.

In passing, the analogy may be pointed out which exists between equation (8) and that of van der Waals $\left(p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}\right)$. The quantity $\frac{a}{v^2}$ represents the pressure due to the mutual attractions of the molecules of the gas, whilst $\frac{J}{v_0} \frac{\partial Q_T}{\partial m}$ has also the dimensions of a pressure and owes its existence to the mutual attractions of the different molecules, both of solvent and dissolved substance, contained in the solution.

If we assume that equation (6) is generally applicable to solutions of substances which do not dissociate or polymerise in solution it may be employed in the calculation of the molecular weights of such substances from the freezing-points of their solutions. An expression suitable for use in a calculation of this kind is obtained by combination of equations (5) and (6), which gives:

$$\frac{R v_0}{J\left(V - \frac{V - n v_0 M_0}{m}\right)} = \left[W_0 \frac{T_0 - F}{T_0 F} - \frac{c}{2}\left(\frac{F - T_0}{F}\right)^2 - \frac{1}{F} \frac{\partial Q_T}{\partial m} + \right.$$
$$\left. + \frac{3 c_L}{2}\left(\frac{F - T}{F}\right)^2\right]. \qquad (9)$$

Calling M the molecular weight of the dissolved substance, we have:

$$n = \frac{Mm}{M_0}; \quad V = \frac{M(1+m)}{\varDelta}.$$

By means of these expressions equation (9) may be transformed into:

$$\frac{1}{M} = \frac{J}{R} \left[\frac{m^2 - 1}{\varDelta m v_0} + 1\right] \left[W_0 \frac{T_0 - F}{T_0 F} - \frac{c}{2}\left(\frac{F - T_0}{F}\right)^2 - \frac{1}{F} \frac{\partial Q_T}{\partial m} + \right.$$
$$\left. + \frac{3 c_L}{2}\left(\frac{F - T}{F}\right)^2\right]. \qquad (10)$$

The application of this equation to the calculation of the molecular weight of sugar in its aqueous solutions yields, of course, numbers not

differing much from 342. For comparison, however, the numbers so obtained and those calculated from the equation

$$\frac{t}{g} M = \frac{0{\cdot}02\, T_0^{\,2}}{W_0} \qquad (11)$$

are given below.

m	M (from 10)	M (from 11)
3·3535	341·3	313·5
2·3181	335·4	299·0
1·8809	331·9	289·0
1·7801	333·6	287·7
1·3852	334·6	274·7

When m becomes very large equation (10) becomes identical with (11).

Sur les Vitesses de Réaction.

Par

Alexandre de Hemptinne.

D'après plusieurs auteurs, Menschutkin entre autres, le milieu exerce une influence notable sur la vitesse des réactions. Jusqu'à présent on n'a pas encore trouvé la raison de cette influence. On ne peut espérer éclaircir de pareilles questions qu'en se fournissant de données expérimentales assez nombreuses, c'est ce que j'ai déjà commencé à faire dans un travail sur la vitesse des réactions dans les mélanges [1]). Je présente ici encore quelques expériences sur la vitesse de saponification de l'acétate de Méthyle dans différents milieux.

Saponification de l'Acétate de Méthyle dans différents Milieux.

Les expériences ont été faites en mettant dans des bouteilles contenant des solutions de diverses compositions un poids déterminé d'acétate de Méthyle; les bouteilles étaient maintenues à une température d'environ 24° et titrées au bout d'un temps suffisant; en appliquant la formule $K = \frac{1}{t} \, l \, \frac{A}{A-x}$ on obtient la vitesse de la réaction. L'unité de temps choisie a été de 5 minutes.

Le tableau suivant donne le résultat des expériences pour différents mélanges d'acétone et d'acide chlorhydrique dilué; dans la dernière colonne se trouve le chiffre proportionnel aux conductibilités électriques des mélanges.

200 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + acétate de méthyle.

Temps	Quantités titrées	$K = \frac{1}{t} \, l \, \frac{A}{A-x}$	Chiffres proportionnels aux conductibilités
84°	5·0	0·00115	
288	13·2	0·00113	208
864	22·5	0·00115	
		0·00343	
	Moyenne	0·00114	

[1]) Bull. de l'Académie de Belg. 1898.

150 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 50 ccm acétone + acétate de méthyle.

Temps	Quantités titreés	$K = \frac{1}{t} l \frac{A}{A-x}$	Chiffres proportionnels aux conductibilités
84°	3·6	0·0008	96
288	10·65	0·00083	
864	20·7	0·00088	
		0·00251	
	Moyenne	0·000836	

100 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 100 ccm acétone + acétate de méthyle.

Temps	Quantités titreés	K	Chiffres proportionnels aux conductibilités
84	1·9	0·000408	39
288	6·1	0·000420	
864	14·9	0·000455	
		0·001283	
	Moyenne	0·000427	

50 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 150 ccm acétone + acétate de méthyle.

Temps	Quantités titreés	K	Chiffres proportionnels aux conductibilités
84	0·67	0·00014	10
298	2·3	0·000145	
864	6·2	0·000143	
		0·000428	
	Moyenne	0·000142	

Formons le tableau suivant:

Vitesses	Chiffres proportionnels aux conductibilités	Chiffres proportionnels aux rapports des vitesses aux conductibilités
0·001140	208	5·48
0·000836	96	8·70
0·000427	39	10·90
0·000142	10	14·20

Comme on le voit par le tableau précédent les chiffres qui représentent les rapports des vitesses aux conductibilités électriques des différents milieux sont loin d'être constants, mais croissent rapidement. Les chiffres proportionnels aux conductibilités électriques ne sont pas nécessairement proportionnels au nombre d'ions, parce qu'il faut tenir compte de la mobilité des ions, suivant que celle-ci est grande ou petite, les chiffres proportionnels aux conductibilités électriques correspondent à un dégré plus petit ou plus grand de dissociation électrolytique. Les travaux de Carrara[1]) sur la conductibilité électrique des mélanges aboutissent à la conclusion qu'un grand pouvoir dissociant ne correspond pas toujours à une grande mobilité; dans l'acétone par exemple, l'un est petit et l'autre grand. Il faut en déduire que les chiffres proportionnels au degré de dissociation électrolytique des diffé-

[1]) Gaz. chem. Ital. **27**, 207 (1897).

rents mélanges que j'ai étudiés sont plus petits encore que ceux donnés par les conductibilités électriques. En prenant donc le rapport des vitesses au degré de dissociation, c'est à dire au nombre d'ions, on aurait dans la troisième colonne du tableau précédent des chiffres encore plus rapidement croissants. Indépendemment de l'action catalytique des ions, le milieu dans lequel on opère exerce donc une influence notable, cette action dans le cas de l'acétone est aussi catalytique en ce sens qu'il n'y a pas de réaction chimique entre l'acétone et l'éther ou les produits de la réactions.

Mélanges d'eau et de glycérine.

1. 200 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + acétate de méthyle.

Temps	ccm titrés	$K = \frac{1}{t} \, l \, \frac{A}{A-x}$	Chiffres proportionnels aux conductibilités
72°	4·3	0·00113	
288	13·1	0·00111	208
576	19·3	0·00111	
		0·00334	
	Moyenne	0·00111	

2. 150 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 50 ccm glycérine + acétate de méthyle.

Temps	ccm titrés	K	Chiffres proportionnels
72	4·3	0·00113	
288	12·4	0·00103	100
576	17·8	0·00104	
2604	20·6	0·00029	

3. 100 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 100 ccm glycérine + acétate de méthyle.

Temps	ccm titrés	K	Chiffres proportionnels
72	5·9	0·00102	
288	10·7	0·00084	29
576	14·9	0·00068	
2604	15·9	0·00016	

4. 50 ccm HCl $^1/_{10}$-normal + 150 ccm glycérine + acétate de méthyle.

Temps	ccm titrés	K	Chiffres proportionnels
72	2	0·0005	
288	6	0·0004	4·5
2604	10·4	0·00009	

Les bouteilles ont été préparées comme pour celles contenant de l'acétone, c'est à dire que les mélanges ont été mis dans le bain à température constante pendant un temps assez long pour prendre la température, puis j'y ai mis un poids d'acétate de méthyle tel que pour la saponification complète on titrerait en plus 25 ccm; dans la formule la masse active A est représentée par 25, c'est celle qui correspond à la quantité d'éther mise dans les différentes bouteilles.

Les résultats obtenus en prenant 25 comme masse active pour les bouteilles 2, 3 et 4 sont inscrits dans la 3ème colonne, on remarque que

les chiffres obtenus sont loin d'être constants, ils diminuent rapidement, la formule semble n'être plus applicable ou d'autres actions entrent peut être en jeux.

Un fait assez curieuse si l'on compare la quantité transformée pendant le temps 72 des bouteilles 1, 2 et 3 on remarque que malgré les conductibilités électriques très différentes 208, 100 et 29 des liquides contenus dans ces bouteilles, la quantité saponificée pendant le temps 72 est à peu près la même. Ceci nous montre que dans le cas actuel le nouveau milieu exerce une action prépondérante, celle des ions est effacée.

Il y a lieu d'examiner si les résultats obtenus ne sont pas dus à des actions secondaires entre la glycérine et les acides en présence; à cet effet j'ai préparé des bouteilles contenant des mélanges d'eau, de glycérine et d'acide acétique, ces bouteilles ont été titrées immédiatement après l'introduction de l'acide, et en suite après des intervalles de temps assez longs; on obtient ainsi:

Temps	50 ccm de glycérine + 150 d'eau et d'acide acétique		
0⁰	25 ccm	= 44·4 ccm	de la solution $NaOH$ $^1/_{10}$-normal
288	25	= 44·4	„
1152	25	= 43·8	„
2888	25	= 43·2	„
5776	25	= 42·7	„
	100 ccm de glycérine + 100 d'eau et d'acide acétique		
0	25 ccm	= 46·4 ccm	de la solution $NaOH$ $^1/_{10}$-normal
288	25	= 46·4	„
1152	25	= 45	„
2888	25	= 43·5	„
5776	25	= 41·5	„
	150 ccm de glycérine + 50 d'eau et d'acide acétique		
0	25 ccm	= 45·3 ccm	de la solution $NaOH$ $^1/_{10}$-normal
864	25	= 42·5	„
2016	25	= 39·5	„
3744	25	= 37	„
5776	25	= 34	„

L'acide acétique diminue donc lentement dans des bouteilles contenant de la glycérine, mais cette diminution est trop lente pour expliquer les chiffres rapidement décroissants que j'ai obtenus pour les bouteilles 2, 3, 4. D'autre part je me suis assuré que le titre d'une série de bouteilles contenant des mélanges de glycérine et d'acide chlorhydrique dilué ne variait pas, j'en arrive ainsi à supposer que

l'acide chlorhydrique exerce une action catalytique sur la formation d'une combinaison entre l'acide acétique et la glycérine. Voyons si cette hypothèse est vérifiée.

A cet effet j'ai préparé une série de bouteilles d'une composition analogue à celles employées pour les expériences avec l'acétate de méthyle, dans chaque bouteille j'ai mis $^1/_2$ ccm environ d'acide acétique glacial, les bouteilles ont été titrées successivement avec une solution de $NaOH$ et de nitrate d'argent.

Temps	50 ccm de glycérine + 150 ccm HCl $^1/_{10}$-n. + $^1/_2$ ccm d'acide acétique		
0°	25 ccm	= 29·6 $NaOH$ $^1/_{10}$-n.	= 18·1 $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n.
72	25	= 29·2 „	= „ „
288	25	= 28·2 „	= „ „
588	25	= 27·8 „	= „ „
864	25	= 27·6 „	= „ „

	100 ccm de glycérine + 100 ccm HCl $^1/_{10}$-n. + $^1/_2$ ccm d'acide acétique		
0	25 ccm	= 25·1 $NaOH$ $^1/_{10}$-n.	= 12·34 $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n.
72	25	= 24·4 „	= „ „
288	25	= 22·3 „	= „ „
588	25	= 21·15 „	= „ „
864	25	= 20·75 „	= „ „

	150 ccm de glycérine + 50 ccm HCl $^1/_{10}$-n. + $^1/_2$ ccm d'acide acétique		
0	25 ccm	= 18·3 $NaOH$ $^1/_{10}$-n.	= 6·65 $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n.
72	25	= 17·3 „	= „ „
288	25	= 14·65 „	= „ „
588	25	= 12·7 „	= „ „
864	25	= 12 „	= „ „

100 ccm de glycérine + 100 ccm H_2O + $^1/_2$ ccm d'acide acétique
Le titre de cette bouteille ne change pas.

En comparant ces résultats il est aisé de voir que l'acide chlorhydrique exerce une action catalytique sur la fixation de l'acide acétique par la glycérine, mon but n'est pas d'étudier ici la nature de ce composé. Je dirai seulement en passant qu'une combinaison de l'acide acétique et de la glycérine est possible; d'après Berthelot en chauffant à 100° pendant 114 heures un mélange d'acide acétique cristallisable et de glycérine on obtient de la monoacétine, à la température ordinaire on obtient au bout de 3 mois des traces de cette substance, l'acide chlorhydrique exerce peut-être une action favorable à la formation du composé, nous examinerons plus tard cette question, il suffit de constater pour le moment que si la vitesse de saponification semble aller en diminuant dans les bouteilles 2, 3, 4 cela n'est pas en réalité,

ce résultat est dû au fait qu'à mesure que l'éther se saponifie et que l'acide acétique augmente, celui-ci se fixe plus rapidement sur la glycérine; en titrant on obtient donc des quantités d'acide moindres que celles réellement formées.

En prenant pour la vitesse de la réaction dans les bouteilles 2, 3, 4 contenant de la glycérine les chiffres obtenus au bout d'un temps assez court on obtient la vitesse réelle dans ces milieux, en effet, la quantité d'acide acétique formée étant très petite et son action sur la glycérine n'ayant eu lieu que pendant un temps assez court, les erreurs seront négligeables. Je prendrai donc pour les vitesses les bouteilles 1, 2, 3 et 4.

Vitesses	Chiffres proportionnels aux conductibilités	Chiffres proportionnels aux rapports des vitesses aux conductibilités
0·00111	208	5·33
0·00113	100	11·3
0·00102	29	35·1
0·00050	4·5	111·1

Ce tableau montre comme je l'ai déjà dit qu'il n'y a plus de rapport entre le nombre des ions et la vitesse de saponification dans les milieux employés; la glycérine est favorable à la vitesse de la réaction; je me suis pourtant assuré que seule elle n'exerce pas d'influence sur la saponification, celle-ci n'ayant lieu que très lentement dans des bouteilles contenant des mélanges d'eau, de glycérine et d'acétate de méthyle.

J'ai encore fait quelques recherches en employant de l'acide chlorhydrique normal et obtenu des resultats analogues.

200 ccm HCl normal + acétate de méthyle

6	1·1	0·0179
40	4	0·0174
52	4·35	0·0170

100 ccm HCl normal + 100 glycérine + acétate de méthyle

6	1	0·0161
12	1·5	0·0128
18	2	0·0123
24	2·4	0·0118
40	2·9	0·0094
52	3	0·0075

De même pour l'acide sulfurique j'ai trouvé:

200 ccm de H_2SO_4 $^1/_{10}$-normal + acétate de méthyle — Chiffres proportionnels aux conductibilités

84	3·5	0·000780	
288	10·8	0 000850	145
864	20·3	0·000840	
		0·002470	
	Moyenne	0·00082	

150 ccm H_2SO_4 $^1/_{10}$-normal + 50 glycérine + acétate de méthyle

84	3·6	0·00080	
288	10·3	0·00080	60
864	18·6	0·00068	

100 ccm H_2SO_4 $^1/_{10}$-normal + glycérine + acétate de méthyle

84	2·8	0·000613	
288	8·2	0·00060	17
864	15·6	0·00049	

50 ccm H_2SO_4 $^1/_{10}$-normal + 150 glycérine + acétate de méthyle

84	1·6	0·000341	2·5
864	2·8	0·000233	

Vitesses	Chiffres proportionnels aux conductibilités	Chiffres proportionnels aux rapports des vitesses aux conductibilités
0·00082	145	0·565
0·00080	60	1·33
0·00061	17	3·58
0·00034	2·5	16·1

Les chiffres qui représentent les rapports des vitesses aux conductibilités croissent d'une facon sensiblement parallèle pour l'acide chlorhydrique et sulfurique. Ils sont environ dix fois plus grands pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide sulfurique. Des expériences avec d'autres éthers ont donné des résultats analogues.

En résumé, dans le cas de la glycérine, l'action du milieu se fait sentir encore plus fortement que pour l'acétone; cette action est aussi catalytique en ce sens, que la glycérine n'agit pas chimiquement sur l'éther puisque des mélanges d'eau, d'éther et de glycérine varient d'une manière insensible. Si l'action est sensiblement plus forte, que dans le cas de l'acétone, cela provient peut-être du fait que l'acide acétique est plus ou moins fixé par la glycérine, ce qui dénote une certaine affinité, faible sans doute, mais peut-être suffisante pour prédisposer la molécule d'éther à se rompre.

Dans bien des cas, l'influence du milieu sur les vitesses de réaction n'est pas une action purement physique, c'est à dire pouvant s'expliquer par la viscosité du liquide ou quelqu' autre propriété physique, il y a à côté de celles-ci des actions chimiques latentes si je puis m'exprimer ainsi.

Über die Natur der Seifenemulsionen.

Von

F. G. Donnan.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die Bildung von Emulsionen zwischen Fettölen und alkalischen Flüssigkeiten ist eine speziell den Physiologen wohlbekannte Thatsache. Doch hat diese Erscheinung meines Wissens bis jetzt keine zahlenmässige Behandlung erhalten, und das Wesen derselben scheint noch nicht aufgeklärt zu sein. Im folgenden wird der Versuch gemacht, etwas näher in die Sache einzudringen und vielleicht etwas zur Theorie der Erscheinung beizutragen. Diese Aufgabe ist deshalb besonders interessant, weil man auf diese Weise wohl eines Tages zu einer rationellen Theorie der kolloïdalen Lösungen wird schreiten können. Die in Frage stehende Emulsionsbildung kann man leicht beobachten, wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von Natron- oder Kalilauge mit etwas Oliven- oder Rüböl überschichtet. Wird dann das Gefäss leise umgeschwenkt, so entsteht sofort eine milchweisse Flüssigkeit. Diese Erscheinung lässt sich nun messend verfolgen, indem man sich einer Pipette der in der Fig. 1 dargestellten Art bedient. Dieselbe bildet eine kleine Modifikation der bekannten Kapillaritäts-Tropfpipette. Sie wird mit dem betreffenden Öl gefüllt und in die alkalische Lösung getaucht. Da die Öltropfen in diesem Falle aufsteigen, so ist das untere Ende umgebogen; *c* bedeutet ein Kapillarstück, welches eingesetzt war, um die Ausflussgeschwindigkeit auf einen genügend kleinen Betrag herabzusetzen; *d* ist eine angeschmolzene Röhre von cylindrischer Gestalt und kleinem inneren Durchmesser. Die Glaswände dieses Stückes waren sehr dünn, um Unregelmässigkeiten bei der Benetzung möglichst zu vermeiden. Man füllt die Pipette mit Öl bis etwas über die obere Marke, dreht den Hahn ab und reinigt die äusseren Wände. Sodann

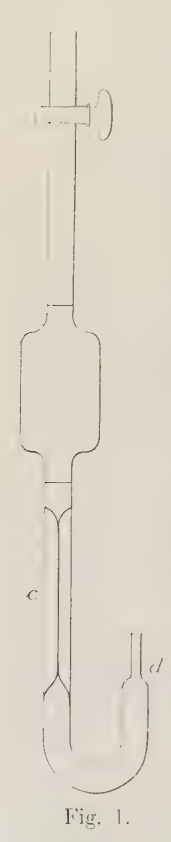


Fig. 1.

wird sie in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und das Ölniveau genau auf die obere Marke gebracht. Man kann nun den so gebildeten und möglicherweise noch anhaftenden Tropfen sorgfältig entfernen, oder besser, seine Grösse abschätzen. Dann lässt man das Öl bis zur unteren Marke ausfliessen und zählt dabei die aufsteigenden Tropfen. Es empfiehlt sich, die Grenzen der Druckhöhe während einer Reihe von vergleichbaren Messungen konstant zu halten. Auf diese Weise erhält man das folgende Erscheinungsbild.

Käufliches Rüböl gegen Natronlauge.

Konzentration in Molen pro Liter	Zahl der Tropfen
0	88
0·0005	115
0·0008	213
0·001	306
0·0011	430
0·0013	Strömung

Mit Lösungen von Natriumkarbonat erhält man ähnliche Resultate.

Käufliches Rüböl gegen Natriumkarbonat.

Konzentration in Molen pro Liter	Zahl der Tropfen
0	88
0·0005	105
0·00075	175
0·001	236
0·00125	300
0·0015	477

Hieraus ersieht man, dass die Verminderung der Grenzflächenspannung eine Hauptrolle in der Erscheinung spielt, und dass diese Verminderung sehr schnell mit zunehmender Konzentration der Lauge zunimmt. Die Wirkung des Natriumkarbonats rührt wohl von seiner hydrolytischen Dissociation her. Andere Natriumsalze, welche in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, üben eine ähnliche Wirkung aus. Ein gutes Beispiel davon giebt der Borax.

Diese Verminderung der Grenzflächenspannung ist nun der Bildung einer Seife an der Grenzfläche zuzuschreiben. In der That vermehren frisch bereitete Seifenlösungen die Zahl der Tropfen auf ganz ähnliche Weise, jedoch ist dieses Resultat nicht unzweideutig, weil man den Einfluss der vorhandenen Seife von der Wirkung des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis schwerlich trennen kann. Es ist aber bekannt und wird sich aus den unten mitgeteilten Versuchen weiter ergeben, dass die Seifenbildung an der Grenzfläche die Ursache der Erscheinung

ist. Man wäre geneigt, zuerst an eine oberflächliche Verseifung des Glycerids zu denken, doch findet man in den meisten physiologischen Lehrbüchern, dass die natürlichen Fettöle alle sauer reagieren, und dass die emulsifizierende Wirkung der alkalischen Flüssigkeiten Folge der Seifenbildung durch einfache Neutralisation ist.

Die Angaben der Tropfpipette sind in voller Übereinstimmung mit dieser Ansicht. Nach dem von Neumeister[1]) empfohlenen Verfahren wurde ein neutrales Olivenöl bereitet durch kurzes Erhitzen des käuflichen Öls mit ein wenig Barytlösung, Ausziehen mit Äther, Trocknen des ätherischen Auszuges und Entfernen des Äthers auf dem Wasserbad und schliesslich über freier Flamme im luftverdünnten Raume. Das so gereinigte Öl reagiert im Gegensatz zu dem käuflichen Öl vollkommen neutral (Indikator: Phenolphtaleïn), und gleichzeitig ist die Wirkung des verdünnten Alkalis verschwunden, wie die folgenden Messungen mit der Pipette zeigen.

	Gegen Wasser	Gegen $\frac{n}{1000}$-$NaOH$-Lösung
Käufliches Öl (saure Reaktion)	58	331
Gereinigtes Öl (neutrale Reaktion)	55	58

Im Falle des neutralen Öls ist der Unterschied in der Tropfenzahl verhältnismässig unbedeutend.

Um die Möglichkeit einer Seifenbildung durch oberflächliche Verseifung vollkommen auszuschliessen, sind nun die weiteren Versuche mit Lösungen der Fettsäuren in einem neutralen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe gemacht worden. Hier begegnet man ganz derselben Erscheinung wie bei den sauren Fettölen.

Reiner Kohlenwasserstoff.

	Tropfenzahl
Gegen Wasser	47
Gegen $\frac{n}{100}$-$NaOH$	$52^2/_3$

Kohlenwasserstoff, enthaltend 0·3 g käufliche Stearinsäure, gelöst in 50 g

Gegen Wasser	$48^1/_2$
Gegen $\frac{n}{1000}$-$NaOH$	320

Diese Lösung giebt auch eine momentane Emulsionsbildung mit verdünnter Alkalilauge. Die Zahl der Tropfen hängt sowohl von der Säure-, wie von der Alkalikonzentration ab, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

---

[1]) Lehrbuch der physiologischen Chemie.

Konzentration der Lösung	Wasser	Tropfenzahl gegen $\frac{n}{2000}$-*NaOH*	$\frac{n}{1000}$-*NaOH*
0·2 g Stearinsäure in 70 g	41	95	140¼
0·4 g „ „ 70 g	44⅓	162	288

Die niedrigen Fettsäuren besitzen keine solche Wirkung. Dies wird durch die folgenden Vergleichsmessungen aufs klarste gezeigt. Die Lösungen enthielten alle 0·5 g der betreffenden Säure, gelöst in 70 g Kohlenwasserstoff.

Säure	Tropfenzahl gegen Wasser	$\frac{n}{1000}$-*NaOH*
C_1-Ameisensäure	34	37
C_2-Essigsäure	38	38
C_4-Buttersäure	38	35
C_8-Kaprylsäure	44	47
C_{12}-Laurinsäure	43	82

Erst bei der Laurinsäure zeigt sich eine bedeutende Vermehrung der Tropfenzahl wieder. Man hat es hier mit einer eigentümlichen Wirkung der Salze der höheren Fettsäuren zu thun[1], derart, dass durch die Bildung dieser Salze an der gemeinschaftlichen Grenzfläche die Oberflächenspannung stark herabgesetzt wird. Dass nun diese Wirkung in einer Verminderung der Oberflächenspannung besteht, habe ich auch auf andere Weise zu zeigen versucht. In den einen Schenkel einer U-förmigen Kapillarröhre (von ca. 1 mm Durchmesser) wurde Wasser, resp. $\frac{n}{1000}$-*NaOH*-Lösung hineingebracht, und in den anderen eine Lösung der Stearinsäure im Kohlenwasserstoff (enthaltend 0·5 g Stearinsäure auf 70 g Öl). Das Wasser oder die Alkalilauge wurde zuerst eingebracht, so dass die Glaswände in der Nähe der gemeinschaftlichen Grenzfläche in jedem Falle mit der wässerigen Flüssigkeit benetzt waren. Mittels einer angebrachten Glasskala war es leicht, die Höhen der zwei oberen Niveaus über der Grenzfläche zu messen. Die U-Röhre befand sich in einem grösseren, mit Wasser gefüllten Becherglas. Hierbei ergaben sich die folgenden Resultate:

I. Temp. = 14·1°

Höhe des Wasserniveaus = 84·3 mm
„ „ Ölniveaus = 91·8 mm

[1]) Man wäre vielleicht geneigt, an die kleinere Löslichkeit oder kleinere Lösungsgeschwindigkeit der Seifen zu denken. Benutzt man aber eine Baryumhydratlösung oder eine konzentrierte Kalilauge, wobei die Bildung von festen Häuten augenfällig ist, so wird keine Emulsion erhalten.

II. Temp. = 14·3°

Höhe des Alkaliniveaus	=	90·6 mm
„ „ Ölniveaus	=	92·7 mm

Bedeuten nun (Fig. 2) ${}_0T_l$, ${}_\omega T_l$ und t die drei in Frage kommenden Oberflächenspannungen, l_0 und l_ω die Höhen des Öl-, resp. des Wasserniveaus, d_0 und d_ω die entsprechenden Dichten und r den Radius der Röhre, so erhält man für das Gleichgewicht (wobei alle Randwinkel gleich Null gesetzt sind):

$$2\pi r({}_0T_l + t) - l_0 d_0 \pi r^2 = 2\pi r\, {}_\omega T_l - l_\omega d_\omega \pi r^2,$$

oder wenn man $l_0 - l_\omega = h$ setzt:

$$l_0(d_\omega - d_0) - d_\omega h = \frac{2}{r}({}_\omega T_l - {}_0T_l - t).$$

Im Falle II. hat man die entsprechende Gleichung:

$$l_0'(d_\omega' - d_0) - d_\omega' h' = \frac{2}{r}({}_\omega T_l' - {}_0T_l - t').$$

Die Dichte des Kohlenwasserstoffs war 0·904. Für den Zweck dieser Rechnung dürfen wir $d_\omega = d_\omega' = 1$ annehmen, und so $d_\omega - d_0 = d_\omega' - d_0 = 0{\cdot}1$ setzen.

Es sind nun $l_0 = 91{\cdot}8$, $l_0' = 92{\cdot}7$, $h = 7{\cdot}5$, $h' = 2{\cdot}1$, $r = {}^1/_2$, so dass:

$$\text{I.} \qquad 0{\cdot}4 = {}_\omega T_l - {}_0T_l - t.$$

$$\text{II.} \qquad 1{\cdot}8 = {}_\omega T_l' - {}_0T_l - t'.$$

Da nun ${}_\omega T_l'$ sehr annähernd gleich ${}_\omega T_l$ wegen der grossen Verdünnung der Alkalilösung ist, so folgt, dass $t' < t$.

Aus alledem geht es nun klar hervor, dass die Lösungen der Seifen gewisse Eigentümlichkeiten darbieten. Das ist zwar schon durch die interessanten Untersuchungen von Krafft[1]) bewiesen worden. Vergleicht man mit den obigen Resultaten die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen (Siedepunktsmethode) von diesem Autor, so ist eine bemerkenswerte Analogie vorhanden.

Natriumsalze	Substanz auf 100 Teile Wasser	Scheinb. Molekulargewicht / Theor. Molekulargewicht
Natriumacetat	25·2	0·5
Natriumpropionat	19·8	0·5
Natriumnonylat	20·4	1·58
Natriumlaurinat	16·1	2·28
Natriumpalmitat	25·0	nähert sich ∞
Natriumstearat	27·0	nähert sich ∞

Es sind zwar diese Messungen als Molekulargewichtsbestimmungen vielleicht nicht ganz zuverlässig[2]), doch sind sie Messungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27,** 1747; **28,** 2556; **29,** 1328.

[2]) Kahlenberg und Schreiner, Diese Zeitschr. **27,** 552 (1898).

irgendwelcher Eigentümlichkeit der Seifenlösungen. Krafft will nun diese Eigentümlichkeit durch die Annahme der kolloïdalen Natur dieser Lösungen erklären, aber Kahlenberg und Schreiner verwerfen diese Hypothese, und ihre Einwände scheinen sehr wohl begründet zu sein. Doch ist ihre Erklärung der von Krafft beobachteten Siedeerscheinungen ihrerseits entschieden falsch. Sie nehmen eine starke Oberflächenspannung in den Seifenlösungen an. Gerade das Umgekehrte aber ist schon längst durch die Versuche von Lord Rayleigh[1]) bewiesen worden. Die Krafftschen Siedeerscheinungen finden wohl ihre Erklärung in dem starken Schäumen der Seifenlösungen, wie Kahlenberg und Schreiner richtig sagen, aber das Wesen des Schäumens deuten sie nicht richtig an. Die Theorie dieser Erscheinung ist von Lord Rayleigh gegeben worden[2]). Er kommt nämlich zu dem Schlusse, dass reine Flüssigkeiten nicht schäumen; nur wenn sie gewisse Verunreinigungen enthalten, kommt das Phänomen zum Vorschein. So wirken kleine Zusätze von Alkohol oder Essigsäure zu Wasser in dieser Richtung. Aber Substanzen wie Leim, Gelatine, Seife und Saponin besitzen in ganz kleinen Mengen eine ausserordentlich starke Wirkung. Er setzt nun auseinander, wie die Stabilität einer Blase durch das Vorhandensein von Verunreinigungen, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, bedingt wird, indem durch das Herabfliessen der Flüssigkeit Konzentrationsänderungen zustandekommen, welche durch die damit verknüpften Änderungen in der Oberflächenspannung den Gravitationskräften entgegenwirken. Die starke Wirkung von sehr kleinen Mengen (Verunreinigungen) gewisser Substanzen, wie Seife und Saponin, wäre durch eine Konzentrierung dieser Substanzen in der Oberflächenschicht zu erklären. Und in der That ist eine solche Konzentrierung in der Oberfläche von Seifenlösungen durch die neulich veröffentlichten Versuche von D. H. Hall[3]) bewiesen worden. Auf Grund aller dieser Beobachtungen und meiner eigenen Versuche scheint mir die folgende

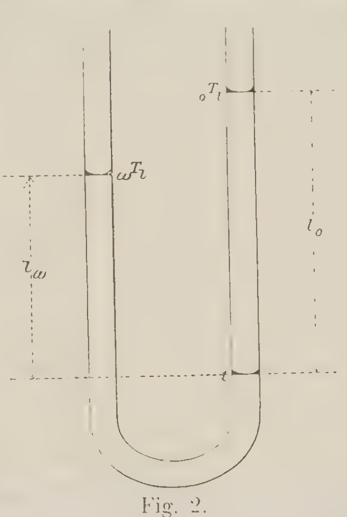


Fig. 2.

[1]) Proc. Roy. Inst. **13,** 85 (1890—1892).
[2]) Loc cit.
[3]) Scientific Proc. Roy. Dub. Soc. **9,** (N. S.), Part I, Nr. 10, S. 56.

Andeutung einer Theorie der Seifenemulsionen (und vielleicht wohl aller Emulsionen) nicht unberechtigt.

Die Seife konzentriert sich in die Oberflächenschicht Öl -wässerige Flüssigkeit[1]). Man kann das Gleichgewicht auf folgende Weise auffassen. Durch ihre Fähigkeit, die dort herrschende Oberflächenspannung zu erniedrigen, besitzt eben die Seife eine Tendenz, sich in die Oberfläche zu konzentrieren, weil dadurch eine Abnahme der freien Energie des Systems bewirkt werden könne. Doch darf man nicht ausser Acht lassen, dass 1 g Substanz in der Oberflächenschicht nicht dieselbe Entropie und Energie wie im Inneren der Flüssigkeit besitzt, weshalb es möglich ist, dass die oben geregte Abnahme durch eine hiervon herrührende Zunahme der freien Energie ausgeglichen werden könnte. Und in der That, wenn dieser Ausgleich besteht, hört die Oberflächenkonzentrierung auf. Es ist dann ein Gleichgewicht vorhanden zwischen der konzentrierteren Oberflächenschicht und der verdünnteren Flüssigkeit im Inneren. Durch eine Anhäufung in der Oberfläche ist nun die Wirkungsfähigkeit der aktiven Substanz ausserordentlich erhöht. Dabei wird die Arbeit, welche für eine Vergrösserung der gemeinschaftlichen Oberfläche nötig ist, auf einen viel kleineren Betrag herabgedrückt und so die Bildung kleiner Tropfen sehr erleichert. Man hat sich nun jeden dieser kleinen Tropfen mit einer konzentrierten Oberflächenschicht umgeben zu denken.

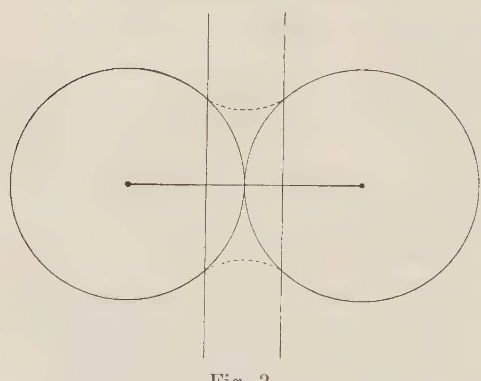


Fig. 3.

Die Stabilität der Emulsion besteht darin, dass durch das Vorhandensein dieser Schicht eine Tendenz gegen die Wiedervereinigung der Öltropfen existieren wird. Denn betrachtet man den Prozess der Vereinigung zweier Tropfen, so wird die erste Stufe sein etwa wie sie in der Figur (Fig. 3) durch die punktierten Linien dargestellt ist. In diesem zwischenliegenden Teile, wo die Verkleinerung der Oberfläche zuerst auftritt, wird die Konzentration der Oberflächenschicht momentan grösser und deshalb die Oberflächenspannung kleiner als in der übrigen Oberfläche

[1]) Verwandte Erscheinungen wären die Verdichtung von Gasen auf Glasoberflächen, die Entfernung von gelösten Substanzen aus Lösungen durch Kohle, Kieselerde u. s. w.

sein. Dadurch werden Kapillarkräfte aufgeweckt, welche die Tendenz haben, diesen Zwischenteil auseinander zu reissen und so der Vereinigung entgegen zu wirken.

Ist diese Ansicht richtig, so besitzen Emulsionen eine grosse Verwandtschaft mit Schäumen, und es wäre vielleicht nicht allzu kühn, einen Schaum als eine Art Luftemulsion zu bezeichnen. Ich habe hier nur von Seifenemulsionen gesprochen. Ich möchte aber auf die interessante Abhandlung von Moore und Krumbholz[1]) hinweisen, wo die stark emulsifizierende Wirkung von Alkali- und Säurealbumen gegenüber Olivenöl gezeigt worden ist.

Diese Versuche wurden im Laboratorium von Herrn Prof. van't Hoff zu Berlin angefangen und im Laboratorium von Herrn Prof. Ramsay zu London zum Schluss gebracht. Den beiden Herren möchte ich auch hier für ihr freundliches Interesse und ihre vielen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

---

[1]) Proc. Physiol. Soc. London, March 12, 1898.

London, University College, Weihnachten 1898.

Een nieuwe methode ter bepaling van Nitraten.

Door

Ch. M. van Deventer.

Met 2 Figuren.

§ 1. Het doel van het hier beschreven onderzoek was om een nieuwe methode tot bepaling van vrij en gebonden salpeterzuur te bestudeeren.

Er bestaan verscheidene methoden, van welke vooral die van Pelouze en die van Schlösing genoemd moeten worden. De eerste, zooals zij door Fresenius is gewijzigd[1]) en de tweede, in den vorm waarin zij aan de proefstations wordt toegepast, geven goede uitkomsten. Een zekere omslachtigheid kleeft echter beiden aan, en de methode Schlösing vereischt bovendien routine van uitvoering. Beiden voeren zij echter tot goede uitkomsten, en de tweede methode vooral schijnt voor technische doeleinden in't bijzonder bruikbaar te zijn.

§ 2. Het werd van belang geacht na te gaan, of er niet een methode te vinden was, die, bij voldoende nauwkeurigheid, sneller en met minder omslag tot het doel leidde, dan de methode Schlösing. In't bijzonder had ik de gedachte, dat het mogelijk gewenscht zou zijn om nitraten en salpeterzuur te bepalen ongeveer op de wijze, waarop door mij voor eenige jaren de bepaling van nitrieten werd aangegeven[2]). Evenals bij de methode Schlösing zou men dus het gehalte aan nitraat of zuur afleiden uit het volume stikstofoxyd, dat zich ontwikkelt, als een bepaald volume der zuur of nitraat houdende vloeistof een oxydeerende werking verricht. Mijn meening was, dat men het stikstofoxyd op eenvoudiger wijze zou kunnen vrijmaken, dan bij de methode Schlösing geschiedt.

§ 3. Een uitgebreide reeks van gevarieerde pogingen heeft mij echter niet in staat gesteld het genoemde beginsel tot een bruikbare methode te verwerken. Twee bezwaren vooral waren beletsel. Vooreerst de traagheid waarmee verdund salpeterzuur bij lage en bij matige tem-

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse **1**, 520 (1875). Men zou ook de hier beschreven methode een wijziging van de methode Pelouze kunnen noemen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 589 (1893).

peratuur oxydeerend werkt. Ten tweede, de noodzakelijkheid om een groote correctie aan te brengen, terwijl bleek, dat men op deze correctie niet geheel vertrouwen kan.

§ 4. Eer ik overga tot de beschrijving van de methode, die bruikbaar is, wil ik, evenals Dr. van Bijlert deed, de opmerking maken, dat het voor een chemicus in Indië onmogelijk is, de volledige literatuur van een onderwerp te verkrijgen. Waar ik echter steeds meer den indruk ontving, dat over het salpeterzuur nog veel te werken is, won ik ook het vertrouwen om met mijn onderzoek verder te gaan.

Tevens breng ik hier mijn dank aan mijn geachten collega, Dr. P. Anema, die mij steeds met zijn belangstelling en zijn adviezen terzijde stond.

§ 5. Uitgangspunt was een waarneming over de welbekende salpeterzuurreactie van den bruinen ring. Gewoonlijk voert men deze reactie uit als volgt: de nitraat houdende vloeistof bedeelt men met een gelijk volume geconcentreerd zwavelzuur; men laat het mengsel volkomen bekoelen, en schenkt voorzichtig wat oplossing van ferrosulfaat op het mengsel, waarna men aan de grenslaag den bruinen ring waarneemt. Door de buis voorzichtig heen en weer te zwenken, kan men den ring vergrooten; schudt men echter alles dooreen, dan verdwijnt de bruinkleuring onder ontwikkeling van gasbellen, en er blijft een licht geel gekleurde vloeistof achter.

Gewoonlijk zegt men, voor zoover ik weet, dat bij het dooreenschudden de temperatuursverhooging het stikstofoxyd uit zijn oplossing in ferrosulfaat drijft. Deze verklaring is echter onjuist. Het zwavelzuur onder in de buis is niet meer geconcentreerd, en de temperatuursverhooging bij mengen met het ferrosulfaat is zoo belangrijk niet. De gang van zaken is dan ook anders, dan men schijnt te meenen. Wanneer men na omschudden en het verdwijnen van de bruine kleur met ferricyankalium op ferrozout reageert, vindt men er geen spoor van. En zoo men weinig nitraat heeft genomen en veel ferrozout, houdt men na omschudden wel degelijk een roodbruine vloeistof over, die ferrozout bevat. Hieruit volgt, dat de temperatuursverhooging, bij het dooreenschudden veroorzaakt, genoeg is om het salpeterzuur tot snelle oxydatie te brengen, doch niet volstaat om het stikstofoxyd uit zijn oplossing uit ferrozout en zwavelzuur te verjagen[1]). Dat men gewoonlijk na het

[1]) Volgens Davy en Gay (Annales Chim. Phys. (6) **5**, 145 vlgg. (1885)) wordt *NO* bij ongeveer 90° uit de oplossing in ferrosulfaat verdreven. Gay spreekt echter niet over de uitdrijvingstemperatuur voor het geval dat de vloeistof veel zwavelzuur bevat. Mij komt voor, dat de tweede temperatuur belangrijk hooger is dan de eerste.

dooreenschudden niet een bruine, doch een lichtgeele vloeistof overhoudt, ligt eenvoudig aan het feit, dat men gewoonlijk, en vooral ter demonstratie, veel nitraat gebruikt. Twee moleculen HNO_3 kunnen zes moleculen ferrozout oxydeeren, en men heeft dus al spoedig nitraat in overmaat.

Bij de reactie van den bruinen ring gebeurt dus het volgende. Aan de grenslaag wordt de temperatuur hooger, en komt HNO_3 in aanraking met ferrozout. Bij die hoogere, temperatuur wordt een laagje ferrozout geoxydeerd, het gevormde NO stijgt naar boven, tot het nog niet geoxydeerd ferrozout ontmoet, en op die plaats vormt het den bruinen ring. Bij nauwkeurige beschouwing van de buis kan men ook zeer goed zien, dat de bruine ring niet aan de grenslaag zelf ligt, doch wat daarboven [1]).

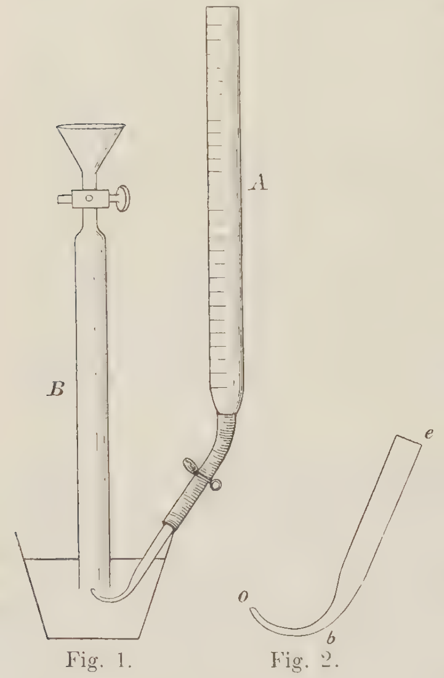


Fig. 1. Fig. 2.

§ 6. Men kan de verhouding van salpeterzuur tegenover ferrozout bij verwarming zeer schoon waarnemen en demonstreeren met behulp van de toestel, hiernaast in diagram gebracht.

B is een buis, waaraan een kraan en een trechter zijn gesmolten. Men vult B met kwik, en plaatst ze in een bak, die eveneens kwik bevat. A is een buret met knijpkraan en uitstroomingsbuis van model *obe*. Men vult A met een oplossing van Mohrsch zout, van ongeveer 50 g zout op één liter water.

In den trechter brengt men 5 ccm eener tweeprocents-oplossing van KNO_3; men draait de kraan voorzichtig open, en laat de oplossing langzaam en nagenoeg volkomen in B zakken. Men spoelt na met 3 ccm water. Daarna schenkt men 8 ccm geconcentreerd zuiver H_2SO_4 in den trechter, en laat het zuur niet te snel in B zakken. Het zwavelzuur zakt langzaam door de waterige vloeistof heen, en mengt er zich

---

[1]) Over de rol der temperatuur bij de oxydatie van ferrozout door salpeterzuur vergelijke men ook het in dezen bundel voorkomende artikel van Dr. van Bijlert.

mee onder belangrijke temperatuursverhooging[1]). Eindelijk brengt men *o* onder, *B* en laat met behulp van den knijpkraan ferrozoutoplossing toevloeien. De oplossing stijgt door het kwik omhoog, komt in aanraking met de vloeistof, die nog warm is, en vrij salpeterzuur bevat, en bewerkt de volgende verschijnsels.

Bij de eerste aanraking ontstaan boven het kwik bruine wolken, die spoedig verdwijnen, terwijl, zoodra het ferrozout een zeker bedrag overschreden heeft[2]), een stormachtige gasontwikkeling plaats heeft. De vloeistof neemt een licht geel-groenen tint aan, die bestaan blijft zoolang er nog vrij salpeterzuur is. Tegen het eind wordt de vloeistof bruiner, en eindelijk houdt men een rosbruine vloeistof over: dan is dus alle salpeterzuur ontleed. Bij voortgezette toevoeging van ferrozout wordt de kleur donkerder, en neemt het gasvolume af[3]). Laat men opnieuw sterk zwavelzuur toevloeien, dan blijft de bruine kleur niettemin bestaan.

Even boven het kwikniveau ontstaat een troebeling. Dit is wat mercurosulfaat, gevormd door inwerking van salpeterzuur en zwavelzuur op het kwik.

§ 7. Ik wil hier in't voorbijgaan melding maken van een zonderling verschijnsel. In plaats van in *B* nitraatoplossing, in *A* ferrozout te brengen, kan men ook omgekeerd in *B* ferrozout, in *A* nitraat brengen. Men moet dan verwachten, dat de eerste hoeveelheden nitraat terstond een sterke bruinkleuring geven, die blijft bestaan, en zelfs toeneemt, tot alle ferrozout is geoxydeerd. Tot mijn verbazing ging het echter anders. Toen men in *B* ferrozout en zwavelzuur had gebracht, en daarna uit *A* nitraat liet toevloeien, trad in't geheel geen kleurverschijnsel of merkbare inwerking op. Slechts toen er meer nitraat was toegevoegd, dan noodig was om alle ferrozout om te zetten, trad plotseling gasontwikkeling in. Het is mij niet gelukt van dit verschijnsel een verklaring te vinden[4]).

---

[1]) Bij een proef werd een temperatuursverhooging van 25° tot 110° waargenomen.

[2]) De eerste hoevelheden *NO* blijven in de vloeistof opgelost.

[3]) Volgens Davy wordt *NO* ten deele ontleed, als het boven 93° uit zijn oplossing in ferrozout verjaagd wordt. Deze waarneming werd door Gay bevestigd. Vergelijk de reeds geciteerde studie van Gay in de Annales Chim. Phys. Bij een mijner proeven liet ik een groote overmaat ferrozout in *B* komen. Het gas werd, op een zeer kleine hoeveelheid na, geheel geabsorbeerd. De splitsing schijnt niet van merkbaren invloed te zijn bij de kwantitatieve toepassing der hier beschreven reactie.

[4]) Ik meende eerst, dat het Mohrsche zout door het zwavelzuur als een onoplosbaar lichaam werd uitgedreven; inderdaad was er iets van een troebeling te be-

§ 8. Toen gebleken was, dat, zooals reeds gezegd werd, de reactie niet tot een nauwkeurige gasometrische methode met de trechterburet[1]) te verwerken was, beproefde men ze voor een titrimetrische methode te gebruiken. Indien men toch in *A* een getitreerde oplossing van Mohrsch zout heeft, in *B* een bekend volume der te onderzoeken nitraat-vloeistof, en men het ferrozout laat toevloeien, tot de rosbruine verkleuring niet meer verdwijnt, kan men, wetend, dat twee moleculen HNO_3 zes moleculen Mohrsch zout oxydeeren, uit het aantal kubiekcentimeters ferro-oplossing het aantal milligrammen nitraat berekenen.

Aanvanklijk had ik moeite met het mercurosulfaat. Wel is waar was de vorming van deze stof bij de kwalitatieve proef reeds gebleken, doch ik meende, dat de hoeveelheid niet van belang kon geacht worden, wijl een spoortje neerslag vaak veel effekt maakt zonder veel te beteekenen. Bij een proef echter, genomen om den invloed van het mercurosulfaat te onderzoeken, kwam een fout van niet minder dan zeven procent aan den dag, zoodat ook de titrimetrische toepassing der reactie geheel onbruikbaar werd, zoo men niet een middel vond om het kwik tegen het salpeterzuur te beschermen.

§ 9. Dit middel werd gevonden in het bromoform.

Deze stof van smeltpunt 7·8° C, kookpunt 151° en densiteit 2·9 voldoet aan alle eischen. Zij zakt snel door water en zwavelzuur heen, kleeft niet aan, en schijnt alleen bij langdurig gebruik door het zwavelzuur wat aangegrepen, wat versmeerd te worden[2]). Misschien zijn andere vloeistoffen even bruikbaar, het bromoform echter kan ik zonder voorbehoud aanbevelen. Met gebruik van dit hulpmiddel verkreeg ik inderdaad een zeer bevredigende overeenstemming tusschen verschillende waarnemingen.

§ 10. Het gebruik van getitreerde ferro-oplossing kan vermeden worden, en ik zou iedereen aanraden dit te doen, en liever den kneep over te nemen, dien men aan de proefstations bij de methode Schlösing in praktijk brengt. Men berekent dan het nitraat-gehalte niet onmiddellijk uit het volume stikstofoxyd, doch doet een verge-

speuren. Toen ik echter de vloeistof wat meer verdunde, zoodat de troebeling uitbleef, trad de reactie met nitraat evenmin in.

[1]) Wijl een naam gewenscht is, noem ik een buis van model *B* een trechterburet, hoewel zij voor de nitraatbepaling niet gegradueerd behoeft te zijn.

[2]) Ook de prijs kan geen bezwaar zijn. Volgens een der laatste opgaven kosten 100 g (ruim 30 ccm) anderhalve mark. Bij één proef heeft men hoogstens 1 ccm noodig, die men na afloop van de proef grootendeels terugkrijgt. Met 7 ccm deed ik ongeveer 20 proeven.

lijkende proef met een nitraat-oplossing van bekend gehalte, en stelt het gehalte der vloeistoffen evenredig aan de volumina van het gas. Bij de methode van de trechterbuis is een diergelijke handelwijze van groot voordeel, wijl de overmaat ferrozout, noodig om een besliste bruinkleuring te bereiken, niet onbelangrijk is, en tot een paar procenten van het geheele bedrag kan stijgen. Deze fout echter verdwijnt nagenoeg geheel, wanneer men een vergelijkende proef met een standaard-oplossing uitvoert, vooral zoo men zorg draagt, dat de concentratie der te onderzoeken vloeistof niet te veel afwijkt van die der standaard-oplossing [1]).

§ 11. Toen ik meende de bijzonderheden der methode genoegzaam te kennen, verzocht ik Dr. Anema een oplossing van kaliumnitraat te maken, zonder er mij de sterkte van op te geven. Ik deed twee proeven met deze vloeistof en twee met de standaard-oplossing, en wel met de volgende uitkomsten.

Standaard oplossing (2 g KNO_3 op 100 ccm)	ccm Mohrsch zout-oplossing
I	21·71
II	21·95
Gemiddeld	21·83
Onbekende oplossing	
I	19·02
II	19·10
Gemiddeld	19·06

Naar deze uitkomsten bevatte de oplossing van onbekend gehalte:

$$\frac{2 \times 19{\cdot}06}{21{\cdot}83}\,g = 1{\cdot}746\ g \text{ op } 100 \text{ ccm vloeistof.}$$

Volgens opgave van Dr. Anema bevatte de vloeistof 1·75 g KNO_3 op 100 ccm oplossing.

Dat de overeenstemming nagenoeg absoluut was, moet natuurlijk toeval heeten; zeker echter mag men ze bevredigend noemen. Bij verscheidene andere proeven werd eveneens bevredigende overeenstemming verkregen, en ook Dr. van Bijlert, die zoo goed was de methode te beproeven, kreeg goede uitkomsten. Ik meen daarom de methode met de trechterburet te mogen aanbevelen.

§ 12. Voor de uitvoering der methode heeft men noodig een trechterburet. Deze behoeft voor de nitraatbepaling niet gegradueerd te zijn, en men kan ze zelf vervaardigen. Een gegradueerde trechter-

---

[1]) De standaardoplossing bevatte bij mijn proeven 2 g KNO_3 op 100 ccm water. Het KNO_3 was zuiver, werd voor het gebruik even gesmolten, nog warm gepoederd en snel gewogen.

buret kan echter ook voor andere bepalingen gebruikt worden, bijv. voor bepaling van ureum en van nitriet.

De afmeting der buret hangt af van de sterkte der nitraat-oplossing en van die van de ferro-vloeistof. Men moet rekening houden met het gasvolume en met de orde van het titercijfer. Bij mijn proeven gebruikte ik 5 ccm eener twee-procents nitraat-oplossing en ruim 20 ccm ferro-vloeistof: de trechterburet was 45 ccm hoog tot den kraan, en had een inhoud von 96 ccm. Voor technische doeleinden zal het genoeg zijn een titercijfer van 10 ccm te bereiken, en dus 5 ccm eener één-procents-nitraatvloeistof te nemen: de toestel kan dan kleiner zijn, wat inderdaad niet zonder voordeel is.

Het gebogen uiteinde *ob* van het uitstroomingsstuk *obe* moet vrij lang zijn, en fijn, doch dikwandig uitgetrokken. Als *bo* groot is van uitwendigen diameter, gebeurt het wel eens, dat er door capillaire depressie naast *bo* een kanaaltje in het kwikoppervlak ontstaat, waardoor lucht in de trechterburet komt.

Men vult de trechterburet het best door ze schuin in het kwikbakje te plaatsen, en in den trechtersteel het met een stukje caoutchoucbuis omgeven uiteinde eener rechthoekig gebogen glazen buis te drukken: men zuigt aan het andere eind tot het kwik boven den kraan is gekomen, en sluit terstond. Het doet eer goed dan kwaad zoo de trechterburet een weinig nat was vóór het volzuigen.

Een oplossing van 50 g Mohrsch zout — ruw gewogen — in 1 liter water is voor deze bepaling van geschikte sterkte. Men houdt ze langdurig helder door er wat zwavelzuur bij te doen.

Men kan beide buretten aan één statief met twee klemmen vastzetten, en in de geschikte onderlinge plaatsing brengen.

§ 13. De manipulaties der titreering zal ik aangeven, door in den vorm van een recept te vermelden, wat men achtereen doen moet, bij gebruik eener nitraat-oplossing van $\pm$ 2 g op 100 ccm.

a. Men vult *B* met kwik, *A* met ferro-oplossing, en plaatst beide buizen in hun klemmen.

b. Men giet in *B* één ccm bromoform of wat minder.

c. Men pipetteert 5 ccm nitraat-oplossing, en laat ze in den trechter uitvloeien.

d. Men opent den kraan een weinig, laat bromoform en oplossing bijna geheel in de buret zakken, en sluit weder.

e. Men spoelt na met kleine hoeveelheden water, die te zamen ongeveer 3 ccm bedragen.

f. Men leest het niveau in *A* af, en brengt *o* onder *B*.

g. Men schenkt uit een maatglas 8 ccm geconcentreerd zuiver zwavelzuur in den trechter, en laat ze voorzichtig in de buis zakken.

h. Men neemt den knijpkraan in de hand, en laat bij redelijke hoeveelheden te gelijk de ferro-oplossing opstijgen, tot het eind der reactie bijna bereikt is.

i. Men schenkt nogmaals 8 ccm zwavelzuur in den trechter, en laat ze, tamelijk snel, in de buis zakken.

k. Men laat, en nu zeer voorzichtig, kleine hoeveelheden ferrovloeistof opstijgen, tot de vloeistof in *B* beslist rossig bruin is geworden.

l. Men teekent het nieuwe niveau in *A* aan.

m. Men sluit *B* met den duim, neemt ze uit den kwikbak, en plaatst ze met het uiteinde in een glas met water. Kwik, bromoform en andere vloeistof vallen in het glas. Men roert om, schenkt een deel in een reageerbuis, en overtuigt zich met ferricyankalium, dat er ferrozout in overmaat is.

§ 14. Bij dit voorschrift behooren de volgende opmerkingen.

ad. b. De hoeveelheid bromoform is afhankelijk van de doorsnede der buret. Een laag van 1 à 2 mm dikte schijnt genoeg te zijn.

ad. c. Bij gebruik van een standaardvloeistof ter vergelijking heeft men zoo min een gecontrolleerde pipet noodig als een getitreerde ferro-oplossing, mits men steeds dezelfde pipet gebruike.

ad. g. Bij deze bewerking neemt men wel eens kokingsverschijnsels waar, vooral zoo de buret nogal lang is. Daarom is voor deze manipulatie een kortere buis te verkiezen, schoon bij voorzichtig werken het koken geen ernstig bezwaar is.

ad. h. Wanneer de nitraat-oplossing niet al te zwak is, ziet men de bruine wolken spoedig verdwijnen, terwijl de vloeistof een bleek geel-groene kleur aanneemt. Het is dit groene, dat als indicator dient, wijl alle salpeterzuur eerst dan geheel is gereduceerd, zoo de groene tint geheel verdwenen is, en vervangen door een rossig bruine. Wanneer de bruine wolken langzaam verdwijnen, is men dicht bij het eind.

ad. i. Deze tweede toevoeging van zwavelzuur dient om tegen het einde der inwerking de vloeistof nog eens goed dooreen te roeren, en ze nog eens te verwarmen.

ad. k. Het eischt eenige oefening om het verdwijnen van den groenen tint scherp te kunnen waarnemen. De rossig-bruin-kleuring wordt veroorzaakt door het *NO*, dat eerst in het zwavelzuur-watermengsel was opgelost, en later in de overmaat ferrovloeistof.

Een poging om van den aanvang af wat ferricyankalium in de buis te doen, en dan de vorming van Berlijnsch blauw als indicatie van het

eind der reactie te gebruiken, liep niet goed af, wijl het ferricyankalium reeds lang voor het eind door het zwavelzuur wat ontleed wordt onder vorming van een blauw neerslag, of althans een blauwe verkleuring.

ad. m. Deze voorzorg zal men op den duur wellicht vermijden kunnen. Echter zal men toch altijd den inhoud der trechterburet in veel water moeten brengen om het bromoform af te wasschen. Men scheidt kwik en bromoform met een scheidtrechter.

§ 15. Schoon er veel manipulaties zijn te doen, werkt de methode vlug, vooral zoo men twee trechterburetten heeft, en een helper er bij, die de eene buret kan schoon maken, terwijl men met de andere werkt.

Het heeft mij aan tijd ontbroken om den invloed van bijmengsels te onderzoeken. Natuurlijk mag de nitraat-oplossing niets bevatten, dat met zwavelzuur hetzij een neerslag, hetzij een verkleuring geeft, en in verscheidene gevallen zal men de salpetervloeistof moeten zuiveren, vóór zij in de trechterburet kan onderzocht worden.

Een weinig chloried schijnt geen kwaad te doen; alkalisulfaten zijn natuurlijk onschuldig. Carbonaten kunnen alleen schaden, doordat zij het gasvolume grooter maken dan gewenscht is: men kan ze echter met een weinig zuur van te voren bijna geheel destrueeren. Kleurende metalen en stoffen, die met zwavelzuur een neerslag of een troebeling geven, kan men hetzij met wat natriumcarbonaat, hetzij met wat natriumphosphaat verwijderen. Kleurende organische stoffen zal men met basisch loodacetaat moeten afscheiden. Over de kleurlooze, oplosbare organische stoffen kan men van te voren geen algemeenen regel geven.

In deze opzichten staat de hier beschreven methode bij die van Schlösing achter. In snelheid van uitvoering echter schijnt de methode der trechterburet zooveel vóór te hebben, dat het de moeite loonen zal om den invloed der bijmengsels te onderzoeken. Ik stel mij voor dit te doen, doch kan ik nu reeds de methode voor zuivere nitraat- of salpeterzuur-oplossingen aanbevelen.

Weltevreden, 12. Mei 1899.

On the stable Hydrates of Manganese Chloride above 0°

by

H. M. Dawson and P. Williams.

With 3 figures in the text.

The investigation of the hydrates formed by combination of water with salts, acids, bases and elementary substances has been followed in a systematic manner during the last few years, whereas previously the knowledge of the existence of such hydrates usually followed from the result of some chance crystallisation. In the development of this systematic method of investigation Roozeboom has gone ahead and in the case of the following systems H_2O and Cl_2, H_2O and Br_2, H_2O and HCl, H_2O and HBr, H_2O and SO_2, H_2O and $CaCl_2$, H_2O and $FeCl_3$, H_2O and $Th(SO_4)_2$, has not only isolated many up to that time unknown hydrates, but also completely established the conditions of equilibrium of the latter in contact with their water solutions. Quite recently van't Hoff and Meyerhoffer[1]) have investigated the hydrates of magnesium chloride on similar lines and shown the existence of the following hydrates, $MgCl_2 . 12 H_2O$, $MgCl_2 . 8 \alpha H_2O$, $MgCl_2 . 8 \beta H_2O$, $MgCl_2 . 6 H_2O$, $MgCl_2 . 4 H_2O$, $MgCl_2 . 2 H_2O$; in the case of each hydrate the conditions of existence in contact with its water solution has been exactly determined. Of these hydrates the first three were previously unknown, and although the three latter had been already isolated, the relations existing between them were only known in a qualitative manner. Although in this investigation the first three hydrates were not isolated, their existence and equilibrium limits were with certainty established by means of solubility determinations and determinations of their transition points by the thermometric method. Shortly afterwards, Bogorodsky[2]) isolated the first two hydrates by crystallisation of solutions of certain composition at a low temperature.

---

[1]) This journal **27,** 75 (1898).

[2]) Journ. russ. phys. chem. Soc. **30,** 135.

In view of certain peculiarities exhibited by manganese chloride by crystallisation from water solutions at ordinary temperatures, we were led to a closer examination of the relations shown by this salt towards water. The ordinary form of manganese chloride consists of the hydrate $MnCl_2.4\,H_2O$, monoclinic pink crystals isomorphous with $NaCl.2\,H_2O$; this crystallises out from solutions of the chloride at ordinary temperatures. Marignac[1]) has shown that a second hydrate with four molecules of water can be obtained by crystallisation at 0°—6° of a solution saturated at a considerably higher temperature. These crystals, separating slowly from the strongly supersaturated solution, are quite clear so long as they remain in their mother-liquor, but become opaque and rough on being removed, pointing as Marignac says, to a change in the crystalline structure. These crystals are also monoclinic, but isomorphous with $FeCl_2.4\,H_2O$. The ordinary hydrate has been designated as $MnCl_2.4\,H_2O\,(\alpha)$ and the second form obtained by Marignac as $MnCl_2.4\,H_2O\,(\beta)$. In the text-books the properties of the two hydrates seem to have been more or less confounded, and considerable unclearness exists.

By passing hydrochloric acid gas into a solution of manganese chloride saturated at the ordinary temperature Ditte[2]) obtained a deposit of well-shaped needles corresponding to the composition $MnCl_2\,.\,2\,H_2O$. The same was obtained by saturating with hydrochloric acid gas at a higher temperature and cooling.

Sabatier[3]) claims to have obtained a hydrate corresponding to the formula $MnCl_2.{}^5/_3\,H_2O$ by leaving the ordinary tetrahydrate for several months over sulphuric acid in a vacuum.

From the isomorphism of the salts of manganese and cobalt, the existence of a hydrate $MnCl_2.6\,H_2O$ isomorphous with $CoCl_2.6\,H_2O$ had been suspected. Attempts to obtain it by varions observers had been successful. After the completion of our experiments at temperatures abore 0° we found that Kuznetzoff[4]) by crystallisation experiments at low temperatures has quite recently obtained the hydrate $MnCl_2.6\,H_2O$. By cooling a solution of the composition $MnCl_2.11{\cdot}7\,H_2O$ down to —21° and adding small crystals which had separated from the same solution at —37.°, Kuznetzoff obtained after 48 hours large crystals of the hexahydrate up to 5 cm in length. It decomposes at —2° into the

[1]) Ann. des mines (5) **12,** 5 (1857).

[2]) Ann. chim. phys. (5) **22,** 551.

[3]) Bull. soc. chim. de Paris **51,** 88.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Soc. **30,** 741.

tetrahydrate and saturated solution. In consequence of the experiments of the last author at low temperatures, we have confined our observations to the hydrates existing at temperatures above 0°.

The determinations of the solubility of the ordinary chloride by Brandes[1]) indicate some change in the latter at about 60° as is evident from the following numbers. According to this observer one part of the hydrate dissolves in

	0·66	0·37	0·16	0·16	0·16 parts of water
at	10°	31·25°	62·5°	87·5°	106° C.

A dilatometer was accordingly filled with $MnCl_2 . 4 H_2 O$ (α) and heated in a thermostat. At 59° a gradual expansion was observable while at 57° a slow contraction took place. This corresponds with the above mentioned change in the solubility of the chloride at about 60°. In order to determine the nature of the change at this temperature a quantity of manganese chloride solution was allowed to crystallise in a thermostat at about 65°; after some time a mass of fine needles separated out. After pouring off the liquor, and draining the salt for some time in the thermostat, the chloride was dried between sheets of filterpaper and analysed. The analysis gave 38·70 % chlorine corresponding to the formula $MnCl_2 . 3{\cdot}18 H_2 O$. At first sight this would indicate a hydrate $MnCl_2 . 3 H_2 O$, but the crystallographic form of the salt coincided so exactly with that of the dihydrate obtained by Ditte, that it seemed probable that it was identical with the latter, and that the excess of water was due to the presence of mother-liquor. To test this, two dilatometers, carefully calibrated, were filled the one with manganese chloride containing between 3 and 4 molecules of water, the other with salt containing between 2 and 3 molecules of water. The removal of water from the salt was effected by dehydrating the ordinary tetrahydrate over sulphuric acid in a vacuum.

Dilatometer I contained 16·19 g $MnCl_2 . 3{\cdot}54 H_2 O$; the expansion accompanying the change at 58° was 0·4402 ccm. The change of volume per gram is therefore 0·0272 ccm.

Dilatometer II contained 16·25 g $MnCl_2 . 2{\cdot}32 H_2 O$; the expansion accompanying the change at 58° was 0·08345 ccm, whence the change of volume per gram amounts to 0·00514 ccm.

Taking the results obtained with Dilatometer I as basis the calculated expansion per gram of substance in the second dilatometer is nothing if the change in the system be the formation of $MnCl_2 . 3 H_2 O$.

---

[1]) Pogg. Ann. **22**, 263.

If the dihydrate is formed, the calculated expansion is 0·00565 ccm and if the monohydrate is formed, the expansion should be 0·01414 ccm.

The close agreement between the observed expansion 0·00514 ccm and that of 0·00565 ccm, calculated on the assumption that the dihydrate is formed, indicates with certainty that the transformation in question is the formation of $MnCl_2 . 2 H_2O$. In a second crystallisation experiment, carried out in the thermostat at 70⁰ in an almost closed vessel, to prevent too rapid evaporation of the water, large well formed crystals were obtained, which, after draining for some time, washing with alcohol and drying between filterpaper, gave on analysis 42·7 % chlorine corresponding to the formula $MnCl_2 . 2{\cdot}22 H_2O$ confirming the dilatometer result.

In order to determine the temperature of transformation of the tetrahydrate into the dihydrate as accurately as possible, experiments were carried out with Dilatometer I after having got about half the higher hydrate changed into the lower, in which condition the system is most sensitive. At 57·8⁰ the dihydrate slowly took up water, while at 58⁰ the tetrahydrate was decomposed with increase of volume. The transition temperature found by the dilatometric method is therefore 57·9⁰.

A tensimeter was then filled with the dry tetrahydrate on the one side and a saturated solution of the same on the other; the following readings (corrected for the small quantity of air in the apparatus) were taken:

Temperature	Difference of Pressure
56⁰	40·1 mms Oil
57	20·1 ,,
57·5	9·1 ,,
57·7	4·8 ,,
57·8	2·1 ,,

The excess of pressure of the saturated solution becomes less and less with increasing temperature, and the above numbers indicate that the pressures of the dry salt and its saturated solution would become equal at about 57·9⁰ which agrees completely with the transition temperature obtained dilatometrically.

A thermometric determination of the temperature was carried out by heating up about 100 g of the tetrahydrate in a thickwalled tube to about 65⁰ until the transformation was complete; the tube was then placed within a second tube somewhat larger, and the latter supported in a thermostat whose temperature was regulated to about 57·0⁰. The temperature on the Beckmann immersed in the inner tube fell gradually

to that of the thermostat; on adding a crystal of the tetrahydrate and stirring the mass, the temperature at once began to rise and became constant finally at 57·85° which may be taken as the temperature corresponding to the transformation of $MnCl_2 . 4 H_2O (\alpha)$ into $MnCl_2 . 2 H_2O$.

The solubility of the α hydrate $MnCl_2 . 4 H_2O$ and of the dihydrate $MnCl_2\, 2 H_2O$ was determined at varions temperatures, from which the conditions of equilibrium of these hydrates in contact with their water solutions is evident. At the same time the density of the saturated solutions was measured by means of the pipette described by Meyerhoffer and Saunders[1]). The numbers obtained are contained in the following table:

Temperature	Parts $MnCl_2$ per 100 water	Mols $MnCl_2$ per 100 water	Density
25°	77·18	11·05	1·4991
30	80·71	11·55	1·5049
40	88·59	12·69	1·5348
50	98·15	14·05	1·5744
57·65	105·4	15·10	1·6097
60	108·6	15·55	1·6108
70	110·6	15·84	1·6134
80	112·7	16·14	—

The solubility up to 57·65° refers to the tetrahydrate, that of the three higher temperatures refers to the dihydrate. If the numbers expressing the solubility be plotted on a diagram with temperature as abscissa, the two curves in Fig. 1 are obtained, while by plotting the values of the density of the saturated solution the curves in Fig. 2 are obtained. In both cases there is a very evident change in the temperature coefficient at about 58° corresponding to the transformation already mentioned. By interpolating the solubility for the transition temperature 57·85° one obtains the formula $MnCl_2 . 6{\cdot}6 H_2O$. The equation for the reaction taking place at this temperature can in consequence be expressed as follows,

$$MnCl_2 . 4 H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{\longrightarrow}{57{\cdot}85^0}} 0{\cdot}566\, MnCl_2 . 2 H_2O + 0{\cdot}286\, (100\, H_2O,\ 15{\cdot}13\, MnCl_2).$$

The vapour pressures of the saturated solution, of the hydrate $MnCl_2 . 4 H_2O$ and of $MnCl_2 . 2 H_2O$ were measured in the tensimeter; the results are contained in the following table, the pressures being expressed in millimeters of mercury. The partially dehydrated salts were prepared by removal of water from the crystalline hydrate in a vacuum over sulphuric acid.

---

[1]) This journal **28**, 466 (1899).

Temperature	Saturated solution	$MnCl_2.4H_2O(\alpha)$	$MnCl_2.2H_2O$
15·5°	7·85 mm	3·50 mm	—
20·0	9·45	4·06	—
30·0	17·02	9·31	—
40·0	28·67	19·28	2·9 mm
50·0	46·29	41·72	5·9
57·8	62·9	62·83	—
60·0	64·8	—	13·8
70·5	110·25	—	26·0
80·5	172·1	—	38·4
90·0	262·0	—	73·2

As is evident from the table the ratio of the vapour pressure of the dry salt $MnCl_2.4H_2O(\alpha)$ to that of the saturated solution increases with increasing temperature and finally becomes equal to unity at about 57·9°, the two systems then becoming identical. The above measurements show clearly the relations existing between the ordinary hydrate $MnCl_2.4H_2O(\alpha)$ and $MnCl_2.2H_2O$.

Several experiments were carried out with a view of determining the most convenient method of preparing the dihydrate. The method of crystallisation from a water solution above 60° in the thermostat does not give a good product, since the mother liquor is very concentrated and can not be entirely separated from the crystals. Ditte's method of passing hydrochloric acid gas into a saturated water solution of the salt at ordinary temperatures is better, but the separated dihydrate has a great tendency to absorb water and become transformed into the tetrahydrate, before the mother liquor can be removed. If for example, a specimen of the salt be taken from the solution and placed under the microscope, one observes that the needles begin to transform almost immediately, and after a short time the mass consists entirely of hexagonal plates of the tetrahydrate. By passing hydrochloric acid gas into an alcoholic solution of manganese chloride saturated at

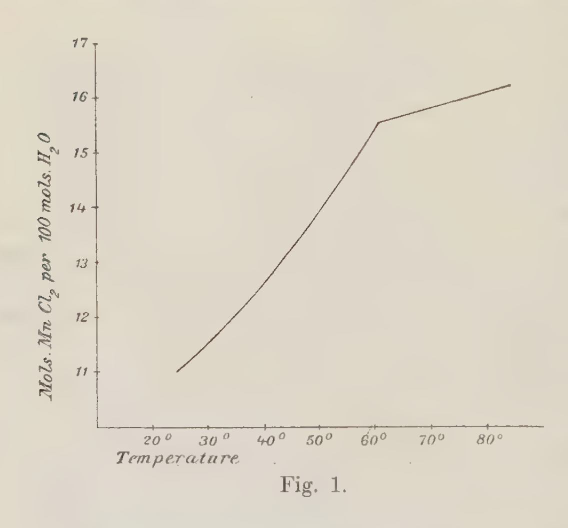


Fig. 1.

the ordinary temperature, the dihydrate separates out just as from a water solution; the crystals show no tendency however to take up water and can be easily separated from the mother liquor. After drying between sheets of filterpaper, and placing for several days in a vacuum over potash to absorb the alcohol and hydrochloric acid, crystals are obtained having a composition almost identical with that of the dihydrate. In this way large quantities of the dihydrate may be easily prepared. By very slow evaporation of the alcoholic mother liquor large well formed needles from two to three centimeters in length separate out; the colour of the crystals is pink[1]) but of a considerably deeper tint than the ordinary tetrahydrate.

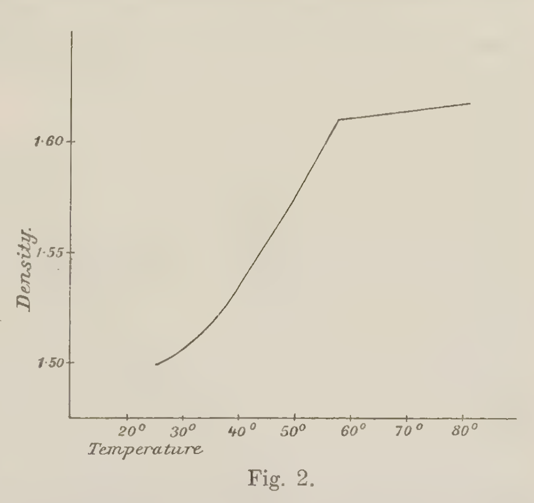


Fig. 2.

The question now presents itself as to what change the dihydrate undergoes at higher temperatures. A current of air was passed through a tube containing the tetrahydrate, the air on its exit passing through a bottle containing silver nitrate solution. The tube containing the salt was immersed in an oil bath whose temperature was gradually raised from 90°—130°; even at the latter temperature, no trace of hydrochloric acid gas was observable in the issuing air. The salt does not therefore lose hydrochloric acid so readily at higher temperatures. An analysis of the chloride after passing air for some time at 130° gave the composition $MnCl_2 . 0{\cdot}72\, H_2O$. A dilatometer filled with the dihydrate gave no indication of any change up to 130°. By heating a small quantity of $MnCl_2 . 2\, H_2O$ in a sealed tube in the vapour of nitrobenzene (210°) the dry powder gradually cakes together, and on cooling forms a hard mass. On repeating the experiment in the vapour of phenol (183°) no change is observable even after a considerable period of heating. The dihydrate would appear therefore to undergo some transformation at a temperature lying between the above mentioned limits.

In order to investigate this change more closely, a dilatometer was fitted up in the following manner. About one gram of chloride of the

[1]) According to Ditte the crystals are white.

composition $MnCl_2 . 1·71 H_2O$, prepared by removal of water from the crystalline dihydrate, was introduced into the dilatometer bulb and the apparatus evacuated under bromonaphthalene. In consequence of the high temperature, it was necessary that the dilatometer should be filled under considerable pressure to prevent the formation of water-vapour. In the accompanying figure *A* is a thickwalled bulb containing dry sodium formate, and *B* a closed air-manometer. The dilatometer *E* is sealed on to this part of the apparatus, *C* being an enlargement in the connecting tube containing a quantity of sealing wax. At *D* the capillary of the dilatometer is contracted somewhat by drawing out. By heating the bulb containing the sodium formate, hydrogen is evolved;

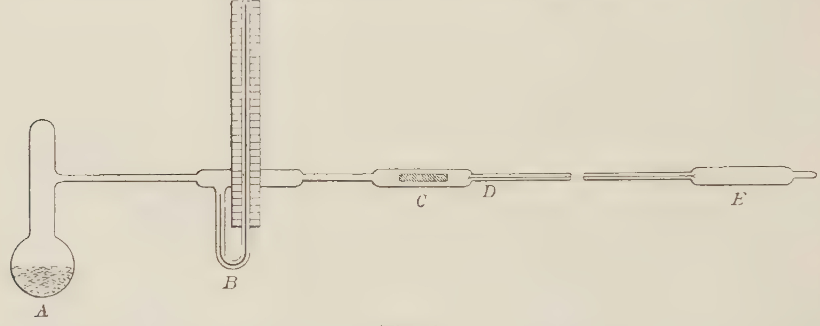


Fig. 3.

the evolution of hydrogen was allowed to continue until the pressure, as indicated by the manometer, amounted to about 8 atmospheres. The sealing wax in *C* was then melted and allowed to flow into the warmed capillary *D* by gently inclining the apparatus. On cooling, the thread of sealing-wax formed an effectual plug, and the dilatometer could be then cut of at *D* on the side of the plug next *C*. The apparatus thus adjusted was observed in the ordinary manner, a bath of mercury surrounded by an air-bath serving as heating arrangement. The following observations of the level of the bromonaphthalene in the capillary tube were taken. At 195° no change was evident during 20 minutes, on raising the temperature to 200° a rapid increase of volume took place. As is evident from the following readings the decomposition of the dihydrate takes place at 199°, while at 197° the transformation product takes up water again with reformation of the dihydrate.

Time	Temperature	Dilatometer reading
5·10	197°	232·5
5·55	197	229·3
6·0	197	227·3

Time	Temperature	Dilatometer reading
6·5	199	231·0
6·10	199	233·0
6·15	199	234·9

These observations were repeated several times with the same result; $MnCl_2 . 2 H_2O$ undergoes therefore decomposition at about 198°. On repeating the experiment in the vapour of nitrobenzene, so that the dilatometer was visible, it was seen that the colour of the salt became considerably paler. On allowing to cool, more deeply coloured spots appeared at several points which quickly extended over the whole surface, so that in less than a minute the entire mass became transformed into the dihydrate, the change in colour being very marked. In order to ascertain if any further change occured at a still higher temperature, the dilatometer was heated in the vapour of bromonaphthalene; no abnormal expansion took place however and the colour of the salt remained exactly the same. On account of the high vapour pressure of the system at this temperature, bubbles of water-vapour made their appearance after a short time.

The tranformation undergone by the dihydrate at 198° according to the observation made by heating the salt in sealed tubes above 200° is one involving loss of water. To ascertain if the dihydrate loses all its water at this temperature, or is transformed into a monohydrate, a tensimeter was filled, containing on the one side $MnCl_2 . 1{\cdot}5 H_2O$ and on the other $MnCl_2 . 0{\cdot}47 H_2O$. The tensimeter was heated in a thermostat for several days at 60° and again at 80°; but in each case no difference of pressure could be observed between the two salts. It may be concluded therefore that the dihydrate loses both molecules of water at 198°, for if a monohydrate were capable of existing, the tensimeter experiments should have shown a difference of pressure. The equation for the transformation at 198° may therefore be written

$$MnCl_2\, 2 H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{\longrightarrow}{198^0}} MnCl_2 + 2 H_2O.$$

By cooling down to about 5° C. a solution of manganese chloride saturated at about 50°, and adding a crystal of $FeCl_2 . 4 H_2O$, we obtained on one or two occasions, in accordance with Marignac's experiments, crystals of manganese chloride of the same form as the latter. This $MnCl_2 . 4 H_2O (\beta)$ is however very unstable, and rapidly changes in appearance on being separated from the solution. The mother-liquor is strongly supersaturated with regard to the α variety. The solubility of the β modification is therefore much greater than that of the α, the

corresponding curve in Fig. 1 would therefore lie considerably above that of the α hydrate, and it is highly probable that $MnCl_2.4H_2O(\beta)$ is at all temperatures a labile form. This view is supported by the experiments of Kuznetzoff, from which it appears, that below -2^0 the hydrate $MnCl_2.6H_2O$ is the stable form, and further by the observation of Brandes that $MnCl_2.4H_2O(\beta)$ melts entirely in its water of crystallisation at 87·6°. By extrapolation of the solubility curve of the α hydrate beyond the transformation temperature at 58°, the labile branch so obtained would appear to meet the labile curve of the β hydrate somewhere between 70° and 90°.

The observations of Sabatier which led him to conclude the existence of a hydrate $MnCl_2.{}^5/_3H_2O$ are apparently incorrect. On repeating his experiments by determining the rate of loss of water of the tetrahydrate over sulphuric acid in a vacuum at constant temperature (15°) no indication of a hydrate of the above composition was evident as is seen from the following numbers

Composition	4·0		2·82		1·93		1·86		1·79		1·55 H_2O	
Loss per day		1·18		0·89		0·035		0·04		0·035		H_2O

As a result of our experiments, $MnCl_2.4H_2O(\alpha)$ is the stable hydrate at temperatures from 0° to 58°; from 58° to 198° the dihydrate $MnCl_2.2H_2O$ is the stable form. At the latter temperature $MnCl_2.2H_2O$ loses all its water and is converted into the anhydrous salt. The hydrate $MnCl_2.4H_2O(\beta)$ represents a labile form at all temperatures.

Wilmersdorf-Berlin, April 1899.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Von

V. Rothmund.

J. W. Ritter ist es 1798 zuerst aufgefallen, dass „die Voltasche Spannungsreihe der Metalle mit der Reihe ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff oder, genauer gesprochen, mit der Reihe übereinstimmt, in welcher die Metalle einander aus ihren Salzen ausfällen“ [1]). Auf Grund der neueren Errungenschaften der physikalischen Chemie ist eine präzise Formulierung dieses Zusammenhanges möglich. Den Ausgangspunkt dafür bildet die bekannte, von van't Hoff aufgefundene Beziehung, durch die die Gleichgewichtskonstante irgend eines chemischen Vorgangs in Zusammenhang gebracht wird mit der elektromotorischen Kraft, die durch diesen Vorgang erzeugt werden kann [2]), und die Formel von Nernst [3]), durch welche sich die elektromotorische Kraft berechnen lässt aus der Konzentration der Lösung und einer für das betreffende Metall charakteristischen Konstanten, der „elektrolytischen Lösungstension“ oder Elektroaffinität [4]). Dass die letztere Grösse, welche die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe angiebt, auch für das chemische Verhalten desselben massgebend ist, ist ohne weiteres klar, wenn es sich um elektrochemische Prozesse, wie die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes aus seiner Lösung und dergleichen handelt. Dagegen ist nicht sofort ersichtlich, in welchem Zusammen-

---

[1]) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Leipzig 1896, S. 111.

[2]) Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar **21,** 54 (1886). — Studien zur chemischen Dynamik, bearbeitet von Cohen. Amsterdam-Leipzig 1896, S. 275.

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 148 (1889).

[4]) Der von Abegg und Bodländer (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20,** 453) eingeführte Begriff der Elektroaffinität deckt sich zwar der Definition nach nicht vollkommen mit demjenigen der elektrolytischen Lösungstension, doch haben die erwähnten Forscher wahrscheinlich gemacht, dass die Reihenfolge der Elektroaffinität oder wahren Haftintensität für die einzelnen Elemente sich von derjenigen der elektrolytischen Lösungstensionen oder gefundenen Haftintensitäten nicht unterscheidet.

hang die Lösungstension eines Metalles zu seinem chemischen Verhalten im allgemeinen steht, so weit Vorgänge in Betracht kommen, die nicht elektrochemischer Natur sind oder als solche nicht erkannt sind, wie die Oxydation eines Metalles durch Sauerstoff. Solange man nach der dualistischen Salztheorie die Salze als Verbindungen des Metalloxyds mit dem Säureanhydrid auffasste, war ein analoges Verhalten in Bezug auf beide Vorgänge als wahrscheinlich anzusehen. Nach der neueren Salztheorie ist dies nicht notwendig. Es wird sich zeigen, dass im wesentlichen Ritters Annahme den Thatsachen entspricht, dass sie jedoch insofern einer Modifikation bedarf, als durch die Lösungstension allein die Affinität eines Metalls zum Sauerstoff, d. h. der Dissociationsdruck des betreffenden Metalloxydes noch nicht vollständig bestimmt ist.

Im folgenden soll versucht werden, den Zusammenhang dieser Grössen zu entwickeln. Daran schliessen sich dann einige weitere Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Dissociation und der nichtelektrolytischen Dissociation im gasförmigen Zustande.

Die erwähnte Gleichung von van't Hoff:

$$E = RT lg k,$$

welche die Gleichgewichtskonstante k irgend eines chemischen Vorgangs berechenbar macht aus der elektromotorischen Kraft, die erzeugt wird, wenn der Prozess in einem galvanischen Element vor sich geht, und die beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 vorhanden sind, ist bisher in nicht vielen Fällen auf spezielle Vorgänge angewendet und experimentell geprüft worden, z. B. von Tammann und Nernst[1]) zur Berechnung der Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird, von Ostwald zur Berechnung der Dissociation des Wassers[2]), von Cohen und Bredig[3]) gelegentlich des Studiums von Umwandlungserscheinungen, endlich von Knüpffer[4]) zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Chlorthallium und Rhodankalium. Alle diese Vorgänge sind Ionenreaktionen. Die Gültigkeit der van't Hoffschen Gleichung ist indes durchaus nicht auf solche beschränkt. Sie erstreckt sich über das Gebiet der wässerigen Lösungen von Elektrolyten hinaus auf jeden beliebigen chemischen Vorgang. Besonders interessant und besonders bezeichnend für das weite Gültigkeitsbereich der Formel sind nun gerade die Fälle, bei denen es sich

---

[1]) Diese Zeitschr. **9,** 1 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **11,** 521 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **14,** 535 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. **26,** 255 (1898).

um nicht elektrochemische Vorgänge handelt. Die Berechnung der Dissociationsspannung des Chlor- und Bromsilbers durch van't Hoff[1]) aus elektromotorischen Kräften ist, so viel mir bekannt, die einzige Anwendung, welche die Formel bisher auf derartige Prozesse gefunden hat.

In ähnlicher Weise kann man die Dissociationsspannung irgend eines Metalloxydes aus der elektromotorischen Kraft der Kette:

Metall | Oxyd | Kalilauge | Sauerstoff unter Atmosphärendruck | Platin

berechnen.

Es ist dann:

$$E = \frac{RT}{4f} \lg \pi \qquad (1)$$

f ist die Anzahl Coulombs, die mit einem Grammäquivalent verbunden sind; die Gleichgewichtskonstante k ist hier identisch mit dem Dissociationsdruck π, wenn derselbe in Atmosphären ausgedrückt wird. Dass der ganze Ausdruck mit 4 zu dividieren ist, folgt daraus, dass, wenn eine Molekel Sauerstoff entwickelt wird, vier Äquivalente Metall frei werden, also vier Valenzen gelöst oder eine Elektrizitätsmenge von $4f$ Coulombs an die Elektrode abgegeben wird.

Ein direkter Beweis der Formel ergiebt sich leicht aus der Betrachtung des folgenden umkehrbaren, isothermen Kreisprozesses:

1. Wir lassen 2 Mol. des Oxydes, also so viel, dass 1 Mol. O_2 entwickelt wird, sich umkehrbar, d. h. unter dem Druck der Dissociationsspannung zersetzen. Die Arbeit, die wir dabei gewinnen, besteht in der Überwindung der letzteren und ist, wenn wir gewonnene Arbeit positiv rechnen: $\pi v = + RT.$

2. Wir drücken den Sauerstoff zusammen, bis er unter Atmosphärendruck steht. Dabei ist die Arbeit:

$$-\int_{\pi}^{1} p\,dv = RT \lg \pi$$

zu leisten.

3. Wir bilden aus dem reduzierten Metall, dem entwickelten Sauerstoff, einer Platinelektrode und einem beliebigen Elektrolyten, der nur die Eigenschaft haben muss, das Oxyd nicht aufzulösen, z. B. Alkalilauge in irgend welcher Konzentration, ein galvanisches Element und lassen in diesem das Metall sich oxydieren. Die dabei gewonnene Arbeit ist $-Ef$, wenn 1 g-Äquivalent des Metalles oxydiert wird und $-4Ef$ bei 4 g-Äquivalenten; gleichzeitig muss die Arbeit $\pi V = RT$ geleistet werden, um den Sauerstoff auf dem Druck von 1 Atmosphäre zu erhalten.

---

[1]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884, S. 209.

Wenn die ganze Sauerstoffmenge verbraucht ist, ist auch alles Metall oxydiert, also der Anfangszustand wieder erreicht; denn der Elektrolyt ist nicht verändert worden. Es muss dann die Summe aller Arbeiten $= 0$ sein, also:

$$RT + RT \lg \pi - 4 E f - RT = 0$$

$$E = \frac{RT}{4 f} \lg \pi. \tag{2}$$

Andererseits ist nach Nernst:

$$E = \frac{RT}{nf} \lg \frac{L_m}{c_m} + \frac{RT}{f} \lg \frac{L_0}{c_0}. \tag{3}$$

L_m und L_0 sind die Lösungstensionen des Metalls, bez. Sauerstoffs, c_m und c_0 die Konzentrationen der Metall-, bez. Hydroxylionen; n ist die Wertigkeit des Metalles.

Die Kombination beider Formeln liefert sofort:

$$\pi = \left(\sqrt[n]{\frac{L_m}{c_m}} \cdot \frac{L_0}{c_0} \right)^4.$$

Für eine an Oxyd gesättigte Lösung muss das Löslichkeitsprodukt konstant sein, also:

$$\sqrt[n]{c_m} \cdot c_0 = \gamma,$$

worin γ von der Konzentration unabhängig ist.

$$\pi = \frac{L_m^{\frac{4}{n}} \cdot L_0^4}{\gamma^4}. \tag{4}$$

Aus der Formel folgt, dass die Dissociationsspannung eines Metalloxydes um so grösser ist, je grösser seine Lösungstension ist. Doch hängt π ausserdem noch von der Grösse γ ab. Daraus folgt, dass die Lösungstension eines Metalles allein noch nicht die Dissociationsspannung seines Oxydes bestimmt, sondern dass letztere auch eine Funktion einer für das Oxyd charakteristischen Konstanten ist. Es braucht also nicht notwendigerweise die Reihenfolge der Elektroaffinitäten zusammenzufallen mit derjenigen der Affinitäten zum Sauerstoff (oder Chlor u. s. w.) wie Ritter vermutete. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass beide Reihen nicht stark voneinander differieren, da die Unterschiede in den Löslichkeiten der Oxyde klein sind gegen die enormen Unterschiede in den Lösungstensionen.

Die Formel (2) lässt sich dazu verwenden, die Dissociationsspannung irgend eines Oxyds aus elektrischen Messungen zu berechnen. Für das

Quecksilberoxyd habe ich eine derartige Bestimmung ausgeführt. Die Messung geschah nach der Kompensationsmethode in der von Ostwald beschriebenen Form mittels des Kapillarelektrometers. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, als Normalelement ein Westonelement.

Ich fand für die elektromotorische Kraft der Kette:

$Hg \mid HgCl \mid n - NaCl \mid n - NaOH \mid HgO \mid Hg$ 0·121 Volt

Andererseits fand Smale[1]) für die Kette:

$Pt \mid O_2 \mid n - NaOH \mid n - NaCl \mid HgCl \mid Hg$ 0·038 Volt

Daraus folgt für die Kette:

$Pt \mid O_2 \mid n - NaOH \mid HgO \mid Hg$ 0·159 Volt

Die beiden ersten Werte müssen addiert werden, da in dem ersten Fall die Kalomelelektrode positiv, im zweiten negativ war. Ausser der Potentialdifferenz an den Elektroden kommt in den beiden ersten Ketten die Potentialdifferenz *NaCl NaOH* vor, die nicht so unbedeutend ist, dass sie vernachlässigt werden kann; da sie aber in beiden Ketten in entgegengesetztem Sinn vorkommt, fällt sie heraus.

In der dritten Kette geht der positive Strom im Elektrolyten vom Quecksilber zum Sauerstoff, d. h. Quecksilberionen gehen in Lösung. Bei Zimmertemperatur ist also der Dissociationsdruck des Quecksilberoxyds kleiner als eine Atmosphäre, und Sauerstoff unter Atmosphärendruck muss im stande sein, Quecksilber zu oxydieren. Dieser Schluss scheint zunächst den Thatsachen zu widersprechen. Doch ist bekannt, dass das Quecksilber in der Nähe seines Siedepunkts sich freiwillig an der Luft oxydiert, der Dissociationsdruck muss also auch bei dieser Temperatur noch kleiner als der Druck des Sauerstoffs in der Luft sein. Mit sinkender Temperatur muss er aber noch kleiner werden, wie aus der positiven Bildungswärme des Quecksilberoxyds hervorgeht. Es kann also die Luftbeständigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur nur scheinbar sein und muss ihren Grund in einer ausserordentlichen Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit haben, wenn man nicht das Auftreten eines „falschen Gleichgewichtes" annehmen will.

Der Wert der elektromotorischen Kraft der Kette:

$Pt \mid O_2 \mid n - NaOH \mid HgO \mid Hg$ 0·159 Volt.

kann benutzt werden zur Berechnung des Zahlenwertes der Dissociationsspannung. Drückt man in der Formel (2) R in elektrochemischem Masssystem aus und führt an Stelle der natürlichen dekadische Logarithmen ein, so erhält man:

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 595 (1894).

$$E = \frac{0.0001983\,T}{4} \log \pi$$ [1])

oder, wenn $T = 293$ angenommen wird:

$$E = \frac{0.058}{4} \log \pi$$

und da $E = 0.159$ Volt gefunden wurde, so berechnet sich daraus die Dissociationsspannung des Quecksilberoxyds $\pi = 10^{-10.96}$ Atmosphären $= 10^{-8.08}$ mm Quecksilber.

Eine direkte Messung des Dissociationsdruckes des Quecksilberoxyds bei Temperaturen zwischen 440° und 620° ist kürzlich ausgeführt worden von Pélabon[2]). Ich habe aus diesen Messungen und der Bildungswärme des Quecksilberoxyds den Wert des Druckes für Zimmertemperatur berechnet, jedoch keine Übereinstimmung gefunden. Vermutlich ist die Umrechnung für Zimmertemperatur zu ungenau.

Ebenfalls direkt gemessen ist die Dissociationsspannung des Silberoxyds durch Le Chatelier[3]), und zwar bei etwas tieferen Temperaturen, so dass ein Vergleich mit dem aus elektrischen Messungen abgeleiteten Wert hier aussichtsreicher erscheint. Da ich aber für die Elektrode Silber | Silberoxyd | Kalilauge ausserordentlich wechselnde Werte fand, konnte ich den Vergleich nicht ausführen.

In ähnlicher Weise wie sich im vorausgehenden eine nicht elektrolytische Dissociation in Zusammenhang bringen liess mit den Lösungstensionen der Bestandteile, wird man auch vermuten dürfen, dass zwischen der Dissociationskonstante eines Gases und den Lösungstensionen seiner Komponenten eine Beziehung besteht; es zeigt sich dann auch, wie die Dissociation eines Stoffes im Gaszustand zusammenhängt mit seiner elektrolytischen Dissociation in wässeriger Lösung.

Es sei ein spezielles Beispiel betrachtet, etwa Jodwasserstoff, und mit demselben der folgende umkehrbare isotherme Kreisprozess ausgeführt:

1. Es werde das Gas gespalten in seine gasförmigen Komponenten:

$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

2. und 3. Die beiden Gase werden als Ionen in wässerige Lösung übergeführt: $H_2 = 2\,H^{\cdot}$ und $J_2 = 2\,J'$

4. Die Ionen werden in nicht dissociierten gelösten Jodwasserstoff verwandelt: $H^{\cdot} + J' = HJ$.

5. Der gelöste Jodwasserstoff wird als Gas aus der Lösung entfernt.

---

[1]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie. 2. Aufl. Stuttgart 1898, S. 661.

[2]) Compt. rend. **128,** 825.

[3]) Équilibres chimiques. Paris 1888, S. 197. — Diese Zeitschr. **1,** 516 (1887).

Für jeden dieser fünf Vorgänge existiert eine Gleichgewichtskonstante; diese Grössen seien der Reihe nach mit K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 bezeichnet. Für einen derartigen Cyklus von Gleichgewichten gilt die Beziehung, dass das Produkt aller Konstanten $= 1$ sein muss[1]. Der Beweis dieses Satzes lässt sich in sehr allgemeiner und einfacher Weise führen, indem man für jeden Teil des Prozesses den Ausdruck für die maximale Arbeit aufstellt, die geleistet werden kann, wenn die Stoffe in der Konzentration 1 vorhanden sind. Man erhält immer für 1 Mol den Wert $RT \lg k$; und da die Summe aller Arbeiten $= 0$ sein muss, so folgt daraus:

$$K_1 K_2 K_3 K_4{}^2 K_5{}^2 = 1.$$

Dass die beiden letzten Konstanten mit 2 zu potenzieren sind, folgt unmittelbar daraus, dass wir von 2 Mol HJ ausgegangen waren und folglich die zwei letzten Vorgänge auch mit 2 Mol ausführen müssen.

Eine noch einfachere Ableitung der Gleichung ergiebt sich, wenn wir die Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten miteinander multiplizieren. Es ist nämlich, wenn wir die Konzentrationen durch die chemischen Symbole der betreffenden Stoffe bezeichnen:

$$K_1 = \frac{(HJ \text{ gasförmig})^2}{H_2 \, . \, J_2}$$

$$K_2 = \frac{H_2}{H^{\cdot 2}}$$

$$K_3 = \frac{J_2}{J'^2}$$

$$K_4 = \frac{H^{\cdot} J'}{HJ \text{ gelöst}}$$

$$K_5 = \frac{HJ \text{ gelöst}}{HJ \text{ gasförmig}}$$

also $K_1 K_2 K_3 K_4{}^2 K_5{}^2 = 1$.

Von den fünf Vorgängen, aus denen sich der Kreisprozess zusammensetzt, sind alle der experimentellen Bestimmung unmittelbar zugänglich, mit Ausnahme der Vorgänge 2 und 3, bei denen es sich um den Übergang der Gase in den Ionenzustand handelt. Doch zeigt eine einfache Überlegung, dass es sich auch hier um bekannte Grössen handelt, dass nämlich die fraglichen Gleichgewichtskonstanten unmittelbar gegeben sind durch die elektrolytischen Lösungstensionen. Wir

---

[1] van't Hoff, Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar **21**, 57 1886). — Nernst, Diese Zeitschr. **10**, 138 (1891). — Nernst, Theoret. Chemie. (2. Aufl. S. 463.

können nämlich das unter Atmosphärendruck stehende Gas entweder auf elektrischem oder auf osmotischem Wege in eine Lösung überführen, in welcher das Ion in der Konzentration 1 vorhanden ist. In ersterem Fall gewinnen wir dabei die Arbeit:

$$RT \lg L,$$

wobei L diejenige Konzentration ist, bei dem zwischen Gas und Lösung keine Potentialdifferenz besteht, bei der also der osmotische Druck der Lösung gleich der elektrolytischen Lösungstension ist. Führen wir den Vorgang auf osmotischem Wege aus, so lassen wir das Gas zunächst in eine Lösung von der Ionenkonzentration c eintreten, die so gross ist, dass das Gas mit der Lösung im Gleichgewicht steht, dass also mit diesem Teil des Prozesses keine Arbeit verbunden ist. Dann ist diese Konzentration identisch mit dem Teilungsverhältnis zwischen dem Gas und dem gelösten Ion. Wenn wir die Lösung in die Konzentration 1 überführen, gewinnen wir die Arbeit:

$$RT \lg c,$$

und diese muss gleich sein der auf elektrischem Wege gewonnenen Arbeit, also $L = c$.

Die Grösse L, d. h. die der Lösungstension entsprechende Konzentration kann also auch aufgefasst werden als das Teilungsverhältnis zwischen einem Gas und dem daraus entstehenden Ion.

Somit ist die Dissociation des Jodwasserstoffs im Gaszustand berechenbar aus der elektrolytischen Dissociation des gelösten Jodwasserstoffs, dem Henryschen Teilungskoëffizienten und den Lösungstensionen der Komponenten oder irgend eine von den erwähnten Grössen aus den vier anderen.

In ähnlicher Weise lässt sich eine Beziehung aufstellen zwischen der Dissociation des Ammoniumchlorids im gasförmigen Zustand und der elektrolytischen Dissociation seiner wässerigen Lösung. Nernst hat bemerkt, dass „zwischen beiden Vorgängen ein Zusammenhang, wenn auch wahrscheinlich, so doch noch nicht erkannt ist“[1]).

Wir denken uns folgenden Cyklus von Gleichgewichten:

1. NH_4Cl (gasförmig) $\rightleftarrows$ NH_3 (gasförmig) $+$ HCl (gasförmig).
2. NH_3 (gasförmig) $\rightleftarrows$ NH_3 (gelöst).
3. NH_3 (gelöst) $+ H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$.
4. HCl (gasförmig) $\rightleftarrows$ HCl (gelöst).
5. HCl (gelöst) $\rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$.

---

[1]) Nernst, Theor. Chemie. 2. Aufl. S. 357.

6. $H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$.
7. $NH_4^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows NH_4Cl$ (gelöst).
8. NH_4Cl (gelöst) $\rightleftarrows NH_4Cl$ (gasförmig).

Die einzelnen Vorgänge sind sämtlich der Beobachtung zugänglich.

Über den Vorgang 3 ist zu bemerken, dass es vielleicht als willkürlich erscheinen kann, das nicht dissociierte Ammoniak als NH_3 anzunehmen, statt als NH_4OH. Man sieht jedoch leicht, dass es gar nichts ändert, wenn man sich den Vorgang 3 zerlegt denkt in die Teilvorgänge:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \quad \text{und} \quad NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Man erhält dann an Stelle der Gleichgewichtskonstanten für den Vorgang 3 das Produkt der Konstanten für die beiden Vorgänge. Dadurch wird aber gar nichts geändert; denn nur der Vorgang 3 ist experimentell untersuchbar, während es bekanntlich bis jetzt an Methoden fehlt, um zu ermitteln, ob und in wie weit in verdünnten wässerigen Lösungen Hydratation stattfindet. Wenn man die Salzsäure und das Ammoniumchlorid als vollständig dissociiert annimmt, so lassen sich die Prozesse 4 und 5 einerseits, 7 und 8 andererseits je in einen einzigen zusammenziehen.

Das Produkt der sämtlichen Gleichgewichtskonstanten muss hier wieder $= 1$ sein. Es ist dann mit Hilfe dieser Beziehung wieder möglich, das Gleichgewicht für irgend einen dieser Vorgänge zu berechnen aus demjenigen der übrigen; so liesse sich z. B. die Dissociation des Salmiakdampfes berechnen aus den Löslichkeiten des Ammoniaks, der Salzsäure und des gasförmigen Salmiaks, sowie den elektrolytischen Dissociationskonstanten dieser Stoffe und des Wassers.

Der numerischen Ausrechnung stellen sich Schwierigkeiten entgegen, die auf der Unbrauchbarkeit des Massenwirkungsgesetzes bei stark dissociierten Elektrolyten beruhen. Bei der Aufstellung der allgemeinen Formeln war das Massenwirkungsgesetz als richtig angenommen worden, doch steht dasselbe bekanntlich mit den Versuchen nicht im Einklang, es lässt sich vielmehr auf Grund desselben keine elektrolytische Dissociationskonstante berechnen. So lange diese Schwierigkeiten nicht behoben sind, dürfte ein Versuch zur zahlenmässigen Verwertung der aufgestellten Beziehung nicht sehr viel Aussicht auf Erfolg haben.

Die weitere Verfolgung der Beziehungen zwischen den verschiedenen Gleichgewichtskonstanten scheint deshalb von ziemlicher Wichtigkeit zu sein, weil dadurch die Möglichkeit gegeben wird, die maximale Arbeit, die ein Vorgang leisten kann, zu ermitteln, auch wenn die direkte Beobachtung des betreffenden Gleichgewichtszustandes nicht möglich ist,

ganz ebenso wie sich die Wärmetönung einer Reaktion häufig nur auf indirektem Wege bestimmen lässt. Es können dann die Zahlenwerte der maximalen Arbeiten zur Aufstellung von „ergochemischen" Gleichungen führen, wozu auch schon, freilich bisher in geringem Umfang, der Anfang gemacht worden ist[1]). Die formale Behandlung dieser Gleichungen unterscheidet sich in keiner Weise von derjenigen der thermochemischen Gleichungen. Ein System von derartigen ergochemischen Beziehungen leistet dann das, was man seiner Zeit von den thermochemischen Daten erwartet hat; es giebt die Möglichkeit einer sicheren Prognose für den Verlauf eines chemischen Vorganges.

[1]) Vgl. z. B. Bugarszky, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 145 (1897).

Über die Nitrierung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthylesters.

Von

A. F. Holleman.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist seit 1875 durch eine Untersuchung von Griess[1]) bekannt, dass bei der Nitrierung der Benzoësäure in Hauptsache das Metanitroprodukt entsteht neben einer geringeren Menge Ortho- und sehr wenig Paranitrobenzoësäure. Griess trennte die drei Säuren durch Überführung in ihre Barytsalze; aber eine quantitative Trennung hat er dabei keineswegs angestrebt. In der That ist eine Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoësäure auch jetzt noch unbekannt, wiewohl die Kenntnis derselben augenscheinlich von erheblichem Interesse ist. Man wird nämlich dadurch im stande sein, ein systematisches Studium vorzunehmen von dem Einfluss verschiedener Umstände auf die Quantität, in welcher diese Säuren sich bilden. Man wird z. B. den Einfluss der Temperatur, von der Stärke der Salpetersäure, von ihrer Mischung mit Schwefelsäure, von Substitutionen am Carboxyl u. s. w. bestimmen können. Auch werden diese Untersuchungen auf alle diejenigen Benzolderivate ausgedehnt werden können, welche sich nach ihrer Nitrierung leicht und quantitativ in Nitrobenzoësäure verwandeln lassen.

Die Lösung dieser Fragen hat aber auch noch ein höheres Ziel. Sie wird voraussichtlich dazu beitragen können, an die Beantwortung eines Problems zu treten, welches bis dahin noch kaum gestellt sein dürfte, nämlich das Problem, welchen Grund es hat, dass bei der Nitrierung aromatischer Körper bald das ortho-, bald das meta-, dann wieder der Hauptsache nach das paranitrierte Derivat entsteht. Bis jetzt ist man hierüber völlig im Unklaren; denn die Einführung des Begriffes einer „schützenden Wirkung" eines Substituenten auf einen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 528 (1875).

anderen — welche z. B. verursacht, dass bei der Nitrierung von Toluol die Metastellung „geschützt" ist, bei der Nitrierung von Benzoësäure die Parastellung — ist nur eine andere Ausdrucksweise der beobachteten Thatsachen, und zwar eine sehr ungenaue. Es wird auf diesem Gebiete wohl gehen müssen wie auf zahllosen anderen: erst durch die „schützende Wirkung" in Zahlen auszudrücken, wird es möglich sein, Fortschritte zu machen. Für den Augenblick lässt sich kaum mehr sagen, als dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Salpetersäure und einem aromatischen Körper verschieden zu sein scheint, je nach dem Angriffspunkt der Säure.

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode beschrieben[1]), welche eine annähernde quantitative Analyse eines Gemisches der drei Mononitrobenzoësäuren gestattet; sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit dieser Säuren in Wasser. Wenn man also ein Gemenge der drei Säuren mit einer bestimmten Menge Wasser bei konstanter Temperatur bis zur Sättigung schüttelt, dann filtriert und einen aliquoten Teil titriert, so giebt der Titer nicht nur die Quantität der in Lösung gegangenen Säuren an, sondern gestattet auch, über ihre Qualität etwas auszusagen, wenn man die Löslichkeit jeder Säure bei der innegehaltenen Temperatur kennt. Um 50 ccm einer bei 24·4° gesättigten Lösung von Orthosäure zu neutralisieren, bedarf man 21·1 ccm $^1/_{20}$ normaler Barytlösung; für die Metasäure ist diese Zahl 10·0. Wenn man nun bei einer Titration die Zahl 20·0 z. B. findet, so kann man schliessen, dass das Säuregemenge sicher Ortho- und Metasäure enthalten muss; dagegen bleibt man im Ungewissen, ob auch Parasäure anwesend war.

Die a. a. O. beschriebene Methode habe ich seitdem wesentlich verbessert, wodurch sie sowohl einfacher als genauer geworden ist. Sie gestaltet sich jetzt wie folgt:

Man wägt genau drei Portionen in einer Menge von 0·5 bis 1 g des zu analysierenden Säuregemenges ab; bei der ersten fügt man einen Überschuss von vollkommen reiner Meta- (1 g) und Parasäure (0·2 g); bei der zweiten einen Überschuss von Ortho- (2 g) und Parasäure (0·2 g); bei der dritten einen Überschuss von Ortho- (2 g) und Metasäure (1 g). Diese Gemenge werden in einem Mörser mit ein wenig Wasser sorgfältig verrieben und dann mit ca. 65 ccm Wasser je in eine Flasche von ca. 120 ccm Inhalt (die Analysenflasche) gebracht. Es werden in derselben Weise drei Flaschen gleicher Grösse (die Kontrollflaschen) beschickt mit Gemengen reiner Meta- und Parasäure, reiner Ortho- und

[1]) Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique **17**, 335.

Parasäure und reiner Ortho- und Metasäure in den oben mitgeteilten Quantitäten[1]). Diese sechs Flaschen werden dann gleichzeitig in einen Schüttelapparat gebracht (ich habe denjenigen von Noyes und Abbot[2]) benutzt) und während drei Stunden bei konstanter Temperatur (24·4° wurde benutzt) geschüttelt. Diese Temperatur wurde konstant gehalten durch einen Ostwaldschen Thermoregulator, welcher aber statt mit Chlorcalciumlösung mit Chloroform gefüllt war, da dieses einen viel grösseren Ausdehnungskoëffizient besitzt. Auch wurden Kautschukverbindungen zwischen den Teilen des Regulators vermieden und diese mittels Siegellack verbunden. Hierdurch wird die Konstanz der Temperatur viel leichter erreicht, da die Kautschukverbindungen immer etwas nachgeben, wodurch die Temperatur langsam steigt.

Man stellt, nachdem die Flaschen geschüttelt sind, dieselben senkrecht in den Apparat und lässt deren Inhalt während einer Stunde sich klären. Mittels einer Pipette, deren Spitze mit einem Wattepfropfen versehen ist, werden aus den Analysenflaschen 25 ccm abgemessen. Was mehr in die Pipette aufgesogen war, wird in ein Schälchen gesammelt, in welches man auch den Wattepfropfen bringt. Diese 25 ccm werden mit $^1/_{20}$ norm. Barytlösung titriert. Es werden nun noch einmal 25 ccm aus der nämlichen Flasche entnommen, also zusammen genau 50 ccm. Was in der zweiten Pipettierung mehr aufgesogen war, wird mit dem Wattepfropfen ebenfalls in dem Schälchen gesammelt; die Pfropfen werden ausgewaschen und der Inhalt des Schälchens wieder quantitativ in die Flasche zurückgebracht, welche beide Manipulationen sich bequem mit 50 ccm Wasser durchführen lassen, so dass zuletzt wieder ca. 65 ccm Flüssigkeit in jeder der drei Analysenflaschen vorhanden sind. Den drei Kontrollflaschen werden nur 25 ccm Lösung zur Titration entnommen.

Es ist klar, dass der Titer der Analysenflaschen höher sein wird, als derjenige der Kontrollflaschen, da erstere ja alle drei Säuren enthalten, die Kontrollflaschen dagegen nur zwei. Die Differenz giebt an, wie viel von der dritten Säure in den 50 ccm der entnommenen Flüssigkeit vorhanden war, ausgedrückt in ccm einer $^1/_{10}$-norm. Barytlösung. Wenn man also diese eben beschriebenen Operationen so lange wiederholt, bis der Titer der Analysen- und der Kontrollflaschen gleich

---

[1]) Diese Kontrollflaschen sind notwendig, um unabhängig zu sein von geringen Temperaturschwankungen, deren Einfluss ziemlich bedeutend ist. Für die Metasäure z. B. steigt die Löslichkeit von 25° bis 35° pro 100 g Lösung ca. 1 Millimol = 20 ccm $^1/_{20}$-norm. Lösung. Ist also die Temperatur 0·1° zu hoch gewesen, so erhöht dies das Titer pro 100 g Lösung um ca. 0·2 ccm.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 606.

geworden ist, so wird die dritte Säure ganz in Lösung gegangen sein, und die Summe der beobachteten Differenzen zwischen den Titres der Analysen- und Kontrollflaschen wird deren Menge angeben.

Obiges würde genau zutreffen, wenn die Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoësäure ihre gegenwärtige Löslichkeit gar nicht beeinflussten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ich habe früher[1]) gezeigt, dass dieser Einfluss für die Systeme ortho + para und meta + para so ist, wie es die Nernstsche Theorie voraussehen lässt, dass also eine gegenseitige Verringerung der Löslichkeit eintritt, wogegen das System Ortho- + Metasäure eine höhere Löslichkeit besitzt, als die Summe der Löslichkeiten der gesonderten Säuren. Durch diese Anomalie war es ausgeschlossen, diese Beeinflussung rechnerisch zu verfolgen, und musste zuvor empirisch festgestellt werden, welche Korrektion angebracht werden muss, damit sich mittels der oben angegebenen Methode Gemenge der Säuren von bekannter Zusammensetzung analysieren lassen. Ich habe deshalb einige Serien solcher Gemenge analysiert und gebe zunächst das Resultat von zwei derselben ausführlich hier an:

Temperatur 24·4°.

Titer in $^1/_{9\cdot8}$-norm. Lösung	Mischung von 2 g Ortho- + 1 g Meta- und 0.0200 g Parasäure. Kontrollflasche enthält Meta- und Orthosäure		Mischung von 1 g Meta- + 0.1 g Para- und 0.7000 g Orthosäure. Kontrollflasche enthält Meta- und Parasäure		Mischung von 2 g Ortho- + 0.1 g Para- und 0.3000 g Metasäure. Kontrollflasche enthält Ortho- und Parasäure	
	Analysen-flasche	Kontroll-flasche	Analysen-flasche	Kontroll-flasche	Analysen-flasche	Kontroll-flasche
der ersten 50 ccm	32·8	32·1	32·6	10·7	32·7	21·4
der zweiten 50 ccm	32·7	32·1	27·2	10·7	28·25	21·4
zugefügt in jede Flasche	0.7 g Ortho- + 0.35 g Metasäure		0.35 g Meta- + 0.04 g Parasäure		0.7 g Ortho- + 0.04g Parasäure	
der dritten 50 ccm	32·25	32·1	12·4	10·65	22·4	21·5
der vierten 50 ccm	32·0	31·95	10·85	10·65	21·35	21·4

Wenn die Berechnung wie oben angegeben durchgeführt wird, findet man: 0·0247 g Parasäure, 0·688 g Orthosäure, 0·325 g Metasäure.

Die zweite Serie gab folgende Resultate:

Titer in $^1/_{9\cdot8}$-norm. Lösung	0.0200g Parasäure + Überschuss von Ortho- und Metasäure		0.5000 g Orthosäure + Überschuss von Meta- und Parasäure		0.2000 g Metasäure + Überschuss von Ortho- und Parasänre	
	Analysen-flasche	Kontroll-flasche	Analysen-flasche	Kontroll-flasche	Analysen-flasche	Kontroll-flasche
der ersten 50 ccm	32·5	32·0	32·3	10·6	32·1	21·4
der zweiten 50 ccm	32·35	31·9	16·5	10·6	23·0	21·5
zugefügt in jede Flasche	0.7 g Ortho- + 0.35 g Metasäure		0 35 g Meta- + 0.04 g Parasäure		0 7 g Ortho- + 0 04 g Parasäure	
der dritten 50 ccm	31·9	31·9	11·05	10·4	21·7	21·4
der vierten 50 ccm	—	—	10·5	10·5	21·45	21·5

[1]) Recueil des Trav. chim. d. Pays-Bas et de la Belgique **17**, 247.

Hieraus ergiebt sich:

0·0162 g Parasäure, 0·482 g Orthosäure, 0·213 g Metasäure.

Aus diesen zwei Serien geht hervor, dass die Bestimmung kleiner Mengen Parasäure, wenn man das Mittel einiger Serien nimmt, ziemlich wohl stimmen kann; dass dagegen die Quantität der Orthosäure in beiden Fällen zu niedrig, die der Metasäure dagegen zu hoch gefunden wird. Für die Parasäure war dieses Resultat zu erwarten; denn durch ihre sehr geringe Löslichkeit übt sie kaum einen modifizierenden Einfluss auf die Löslichkeiten der Ortho- und Metasäure aus[1]).

Für die übrigen Analysen gebe ich hier nur deren Resultate an:

		Gefunden	Differenz in mg
Überschuss von Meta- u. Parasäure	+ 0·090 g Orthosäure	0·070	— 20
„ „ „ „ „	+ 0·180 g „	0·152	— 28
„ „ „ „ „	+ 0·270 g „	0·238	— 32
„ „ „ „ „	+ 0·320 g „	0·294	— 26
Überschuss von Ortho- u. Parasäure	+ 0·050 g Metasäure	0·049	— 1
„ „ „ „ „	+ 0·100 g „	0·103	+ 3
„ „ „ „ „	+ 0·150 g „	0·154	+ 4

Wenn man diese Resultate mit denen der zwei ausführlich gegebenen Analysen graphisch darstellt, bekommt man Figur 1.

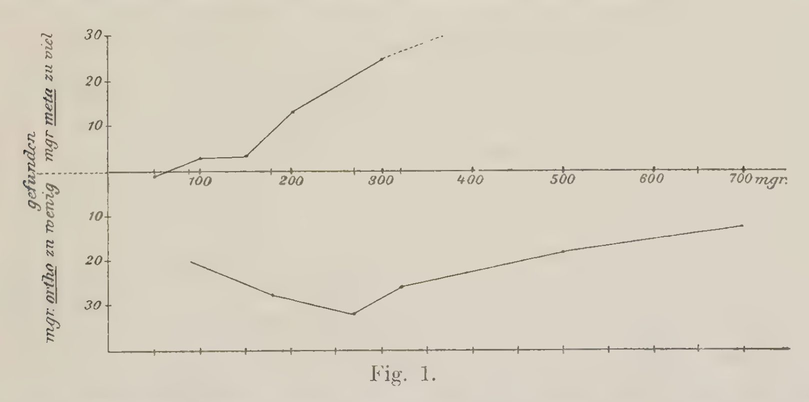


Fig. 1.

Mit derselben kann man jetzt durch Interpolation leicht die gesuchte Korrektur anbringen. Wenn man z. B. 125 mg Metasäure in einem Gemenge gefunden hat, muss man davon 3·5 mg abziehen; oder wenn die direkte Bestimmung 225 mg Orthosäure ergeben hat, ist die wirklich anwesende Quantität 30 mg mehr u. s. w.

Es ist klar, dass das Prinzip der hier benutzten Methode sehr allgemein anwendbar ist. Denn dieses Prinzip lautet also: Wenn man

---

[1]) Recueil des Trav. chim. d. Pays-Bas et de la Belgique **17**, 255.

in einem Gemenge der Substanzen a, b, $c \ldots n$ die einzelnen Bestandteile zu bestimmen hat, so sättigt man ein geeignetes Lösungsmittel mit den reinen Substanzen, a, b, $c \ldots n-1$; n ausgesondert. Bei der so erhaltenen Lösung wird das zu analysierende Gemenge gegeben in einer bekannten Quantität. Indem man nun die Lösung für alle $n-1$ Substanzen gesättigt hält, wird die Differenz im Gehalt an Gelöstem zwischen dieser Lösung und einer, welche nur die $n-1$ reinen Substanzen enthält, die Quantität der Bestandteile anzeigen, wobei noch eine Korrektion wird anzubringen sein, die empirisch ermittelt werden kann.

Wenn man mit Säuren oder Basen zu thun hat, wird die Gehaltsbestimmung am einfachsten durch Titration auszuführen sein. Wenn man dagegen mit indifferenten Substanzen zu arbeiten hat, so wird im Prinzip jede physikalische Konstante auch verwendbar sein und wird es nur von praktischen Rücksichten abhängen, welche für den bestimmten Zweck am geeignetsten ist, wie Bestimmung der Löslichkeit durch Verdampfen der Lösungsmittel, Bestimmung seines spezifischen Gewichts, seines Brechungsexponenten u. s. w.

Um die oben beschriebene Analysenmethode eines Gemenges von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoësäure auf das Nitrierungsprodukt der Benzoësäure anwenden zu können, musste diese Nitrierung erst etwas genauer studiert werden, damit einige Vorfragen gelöst werden konnten.

Erstens war eine geeignete Nitrierungsmethode zu suchen. Diese war so zu wählen, dass möglichst wenig Nebenprodukte sich bilden und keine Benzoësäure unangegriffen blieb. Zweitens war eine Methode auszuarbeiten, um das Nitrierungsprodukt quantitativ zu gewinnen.

Nach einigen Vorversuchen kam mir die Nitrierung mit der reellen Salpetersäure[1]) von Franchimont am besten vor. Es ergab sich, dass der Prozess damit zwar nicht momentan, aber doch ziemlich rasch und auch vollständig verläuft; doch sogar mit dieser vorzüglichen Methode gelingt es nicht, Nebenprodukte völlig auszuschliessen; bei den anderen von mir versuchten Nitrierungsmethoden (z. B. nach Gerland mit Schwefelsäure und Salpeter) oder mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure war die Quantität der Nebenprodukte indessen wesentlich grösser.

Eine geeignete Methode zu finden für die quantitative Gewinnung der Nitrierungsprodukte, hat grosse Mühe verursacht. Wenn alle Ben-

[1]) Recueil des Trav. chim. d. Pays-Bas et de la Belgique **16**, 386. Es befindet sich hier die Beschreibung einer sehr geeigneten Darstellungsmethode.

zoësäure in die Salpetersäure eingetragen war, wurde dieselbe in Wasser ausgegossen. Offenbar genügt es nun nicht, den entstandenen Niederschlag zu sammeln, auszuwaschen und zu trocknen; denn das Filtrat enthält noch ziemlich viel Nitrierungsprodukt, und zwar in anderer Proportion, als es im Niederschlag vorhanden ist; es enthält in der That fast alle gebildete Orthonitrosäure. Es wurde daher also vorgegangen: Die Benzoësäure, meist ca. 3 g, wurde langsam in die fünffache Menge reeller Salpetersäure eingetragen; um dies leichter ausführen zu können, war die Benzoësäure zuvor geschmolzen und nach dem Erstarren in kleine Stückchen zerschlagen. Das Gefäss mit der Salpetersäure wurde durch ein Bad so viel wie möglich auf konstanter Temperatur gehalten. Da aber der Nitrierungsprocess eine ansehnliche Wärmemenge entwickelt, waren doch Temperaturschwankungen bis 5° nicht zu vermeiden; so gross waren sie übrigens nur sehr selten. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Lösung ca. $^1/_4$ Stunde sich selbst überlassen und danach in ca. 120 ccm eiskaltes Wasser ausgegossen. Sogleich entsteht ein Niederschlag. Damit sich so viel wie möglich vom Nitrierungsprodukt direkt aus der Lösung abscheiden könnte, wurde dieselbe einige Stunden in Eis gestellt. Dann wurde der Niederschlag abgesogen und mit Eiswasser einige Male nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden nun dreimal mit viel Äther ausgeschüttelt, welcher frisch über Natrium destilliert war. Da die Löslichkeit der Nitrosäuren in Äther sehr viel grösser als in Wasser ist, wird dadurch das Wasser praktisch völlig erschöpft. Kontrolliert wurde dies in einigen Fällen dadurch, dass noch ein viertes Mal mit Äther ausgeschüttelt wurde; es wurde aber nichts mehr darin aufgenommen. Auch habe ich die dreimal extrahierte wässerige Lösung einmal zur Trockne verdampft. Es blieb nur ein äusserst geringer gelber, schmieriger Rückstand von nur einigen Milligramm Gewicht.

Mit den Nitrosäuren sind nun auch in Äther übergegangen die Spur der gelb gefärbten Nebenprodukte und eine ziemlich bedeutende Quantität Salpetersäure. Man kann daher die ätherische Lösung nicht direkt abdestillieren, denn dabei treten bald nitrose Dämpfe auf, welche das Nitrierungsprodukt angreifen. Um die Salpetersäure zu entfernen, wird der Äther wiederholt mit kleinen Quantitäten Wasser durchgeschüttelt, meist fünfmal mit 10 ccm und zweimal mit 25 ccm. Der Äther wird nun mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im nicht zu heissen Wasserbad abdestilliert; es tritt dabei keine Spur nitroser Dämpfe mehr auf, zum Zeichen, dass alle Salpetersäure in Wasser übergegangen ist. Auch der gelbe Farbstoff ist grösstenteils dem Äther entzogen, aber

natürlich auch ein wenig von den Nitrosäuren. Um diese zurückzugewinnen, wird das Waschwasser eingedampft. Der Rückstand ist sehr gering; in zwei Fällen habe ich ihn gewogen, er betrug 66 mg und 44 mg und war gelb gefärbt. Er wurde mit wenig Wasser in einen kleinen Scheidetrichter gebracht und dreimal mit Äther geschüttelt. Der gelbe Farbstoff ist in Wasser viel löslicher als in Äther und bleibt deshalb nahezu völlig zurück. Beim Trocknen des Äthers mit Na_2SO_4 entzieht dies aufs neue den Farbstoff der Lösung, so dass dieselbe oft völlig farblos wird. Was nach Verdampfung des ätherischen Auszuges zurückbleibt, wird schliesslich mit der Hauptmasse, welche direkt beim Eingiessen in Wasser präzipitiert war, vereinigt. Bisweilen war das so erhaltene Nitrierungsprodukt noch nicht ganz farblos; um es dann noch weiter zu reinigen, wurde es mit sehr wenig eiskaltem Wasser in einem Mörser sorgfältig verrieben und scharf abgezogen; der Farbstoff ist jetzt in Lösung übergegangen. Man braucht hierfür und zum einmaligen Nachwaschen bei einer Quantität von 3—4 g Nitrierungsprodukt, ca. 10 ccm Wasser. Der Verlust an Nitrosäure kann daher nur sehr gering sein; um dieselbe noch geringer zu machen, wurde das Filtrat noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, wobei wieder der gelbe Farbstoff zurückblieb, mit Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Auf diese Weise gelingt es, ein völlig oder wenigstens fast völlig farbloses Gemenge der Nitrosäuren quantitativ zu gewinnen. Ich habe weiter versucht, ob die reelle Salpetersäure auf Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoësäure noch weiter einwirkt, ob also die Verwandlung dieser Säuren in höher nitrierte nicht schon merklich eintrat unter den Versuchsbedingungen, unter denen nitriert wurde. Dazu wurden die reinen Mononitrosäuren in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und diese Lösung in Wasser ausgegossen. Es war keine Spur Färbung entstanden; die Schmelzpunkte der Säuren waren unverändert geblieben; und als die Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft wurden, blieben auch dann die Säuren fast völlig farblos zurück. Bei der Metanitrobenzoësäure wurde noch eingehend auf die Bildung von *m*-*m*-Dinitrosäure geachtet (siehe unten), weil diese am ehesten zu erwarten war, aber es wurde keine gefunden. Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass die Spuren gelbgefärbter Nebenprodukte bei der Nitrierung reiner Benzoësäure nicht sekundär aus bereits gebildeter Nitrosäure entstehen, sondern primäre Einwirkungsprodukte darstellen.

Das Gewicht der Nitrosäuren, welches auf obige Weise gewonnen wird, kommt sehr nahe dem theoretisch berechneten. 122 Teile Benzoësäure müssen theoretisch 167 Teile Nitrobenzoësäure geben, oder

2·500 g liefern 3·4235 g Nitrosäure. Als in einigen Fällen die verschiedenen Operationen so genau wie möglich durchgeführt wurden, wurden aus dieser Quantität Benzoësäure erhalten:

Nitrierung bei	Gramm Benzoësäure
— 5— 0°	3·2875
20—25	3·252
30	3·303
30	3·379

Hieraus geht also hervor, dass die Menge der Nebenprodukte nur sehr gering ist; denn namentlich beim Ausäthern sind kleine Verluste fast unvermeidlich.

Die erhaltenen Nitrierungsprodukte werden nun zunächst in folgender Weise auf ihre Reinheit geprüft, nachdem sie bei ca. 40—50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren:

1. Anwesenheit von Salpetersäure. Hierbei wurde die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, welche ein wenig Diphenylamin enthält. Ein Kontrollversuch mit den reinen Nitrobenzoësäuren ergab auch nach 24 Stunden keine Spur von Blaufärbung. Trat bei dem zu prüfenden Gemenge nach einigen Stunden noch Blaufärbung auf, so wurde dasselbe von neuem mit wenig Wasser behandelt und wie oben beschrieben weiter verfahren.

2. Anwesenheit von Benzoësäure. Zunächst wurde vom Gemenge 0·1000 g abgewogen, in Wasser gelöst und mit $^1/_{20}$-norm. Barytwasser (Phenolphtaleïn-Indikator) titriert. Wenn das Gemenge nur aus Mononitrobenzoësäuren besteht, muss zur Neutralisierung 11·98 ccm Barytwasser verwendet werden. In der That war dies auch stets sehr nahe der Fall. Die Differenz der gefundenen Ziffer mit dieser berechneten war niemals mehr als 0·1 ccm. Indessen muss wohl daran gedacht werden, dass 0·1000 g Benzoësäure zu ihrer Neutralisation 16·4 ccm dieser Lauge, also nur 4·42 ccm mehr verbrauchen, so dass 0·1 ccm mehr als 11·98 schon 2·26 % Benzoësäure entsprechen. Ich konnte mich deshalb für den Nachweis der Benzoësäure nicht bloss mit dieser Titration begnügen; deshalb habe ich in den einzelnen Fällen, wo der Titer 12·1 war, 1 g des Gemenges während einer Viertelstunde in einem kräftigen Dampfstrahl abgeblasen und zur Kontrolle 1 g eines Gemenges der drei reinen Nitrosäuren in ähnlicher Weise behandelt. Das Destillat hatte aber in beiden Fällen denselben Titer: 0·3 gegen 0·25 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt. Man darf daher schliessen, dass das Gemenge frei von Benzoësäure war.

3. Anwesenheit von Dinitrosäuren: Auch hier war zunächst der Titer von einer Lösung von 0·1000 g der Gemenge geeignet, Andeutungen zu geben. Da aber der Titer einer Lösung von 0·1000 g Dinitrosäure 9·43 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt ist, die Differenz gegen reine Mononitrosäure also nur 2·55 ccm beträgt, deutet eine Titrierung, welche nur 0·1 ccm zu niedrig ist, schon 3·92 % Dinitrosäure an. Es war daher sehr wünschenswert, in schärferer Weise die Anwesenheit von Dinitrosäuren zeigen zu können. Für eine der sechs theoretisch möglichen Dinitrosäuren, nämlich für die *m-m*-Säure, ist dies nun ziemlich leicht. Gerade diese Säure wird nach dem Hübnerschen Satz der Nitrierung von mononitrierten Benzolderivaten[1]) sich leicht bilden können; dagegen ist der einfache Nachweis geringer Quantitäten der 1-2-4- und der 1-2-6-Dinitrosäure (Karboxyl auf 1), welche sich nach diesem Satze ebenfalls werden bilden können, mir noch nicht gelungen.

Die *m-m*-Dinitrosäure lässt sich nämlich mikrochemisch in folgender Weise nachweisen: Ich habe ein Gemenge gemacht von 0·75 g Ortho-, 0·2 g Meta- und 0·05 g Parasäure und 40 mg der genannten Dinitrosäure hinzugefügt. Alles wird durch Erwärmen in wenig heissem Wasser gelöst; man lässt es darauf völlig erkalten. Die Dinitrosäure befindet sich fast völlig in der Mutterlauge, während die Mononitrosäuren grösstenteils auskrystallisiert sind. Wenn man jetzt einen Tropfen dieser Mutterlauge auf einem Objektglas verdampfen lässt, so bekommt man neben den derben nadelförmigen Krystallen der Mononitrosäuren die scharf begrenzten Trapeze oder Doppeltrapeze der Dinitrosäuren, wie auf nebenstehender Figur 2[2]) deutlich zu sehen ist. Aus der grossen Anzahl dieser Krystalle lässt sich schliessen, dass auch noch wesentlich geringere Quantitäten Dinitrosäure in dieser Weise sich genau werden nachweisen lassen.

Mit dieser Methode konnte in keinem Falle die Anwesenheit von *m-m*-Dinitrosäure in den erhaltenen Nitrierungsprodukten nachgewiesen werden.

Nachdem also eine Methode gefunden war, die drei Mononitrosäuren quantitativ nebeneinander zu bestimmen, und es gelungen war, das Nitrierungsprodukt der Benzoësäure, soweit es die drei Nitrosäuren betrifft, quantitativ zu sammeln, blieb noch eine Schwierigkeit zu be-

---

[1]) Lieb. Ann. **222**, 67. Nitrogruppen vertreten im mononitrierten Benzol hauptsächlich *H*-Atome, welche zur Nitrogruppe in *m*-Beziehung stehen, und zwar unbekümmert um vorhandene Karboxyl-, Amido- oder Methylgruppen, wenn die *m-H*-Atome noch nicht ersetzt sind.

[2]) Dieselbe wurde auf mikrophotographischem Wege gewonnen.

seitigen übrig. Ich habe nämlich früher gezeigt, dass ein Gemenge der Nitrosäuren durch Äther eine gewisse Änderung erleidet, wodurch das Titer seiner Lösung erhöht wird. Ich habe daher bestimmt, inwiefern dieser Umstand die Resultate modifiziert, welche mit der angegebenen Analysenmethode erhalten werden.



Fig. 2.

Dazu werden 2·0000 g Ortho-, 1·0000 g Meta- und 0·2000 g Parasäure gemischt und in reinem Äther aufgelöst. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand bei 50 bis 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hiervon werden:

in Fl. I gebracht 0·320 g, entsprechend 0·020 g p-Säure + 1 g Ortho- + 0·5 g Metasäure
„ III „ 0·800 g, „ 0·500 g o-Säure + 0·1 g Para- + 0·5 g Metasäure
„ V „ 0·640 g, „ 0·200 g m-Säure + 1 g Ortho- + 0·1 g Parasäure

Das sind also dieselben Quantitäten Ortho-, Meta- und Parasäure, wie in der S. 88 angeführten Analyse. Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Temperatur 24·4°.

Titer in $^1/_{9\cdot 3}$-norm. Lösung	Flasche I	Kontrollfl. enthält $o+m$-Säure	Flasche III	Kontrollfl. enthält $p+m$-Säure	Flasche V	Kontrollfl. enthält $o+p$-Säure
der ersten 50 ccm	34·1	32·0	35·7	10·6	31·65	21·4
der zweiten 50 ccm	32·5	32·0	14·4	10·4	24·4	21·4
der dritten 50 ccm	32·05	31·8	10·9	10·4	22·1	21·55
der vierten 50 ccm	31·65	31·75	10·5	10·5	21·5	21·55

Aus diesen Ziffern berechnet sich:

0·0476 g Parasäure, 0·505 g Orthosäure, 0·233 g Metasäure.

Wenn man dieses Resultat mit demjenigen von S. 88 vergleicht, sieht man, dass hier in allen drei Fällen die Bestimmung höher ausgefallen ist, und zwar in fast gleichem Maasse, denn die *p*-Säure wurde um 27 mg, die *m*-Säure um 20 mg, die *o*-Säure um 23 mg höher gefunden. Ich glaube, dass man dies einer Spur Unreinheit des angewandten Äthers zuschreiben muss. Denn erstens sind die Ziffern immer etwas abweichend von den hier erwähnten, wenn man diesen ganzen Versuch wiederholt. Zweitens ist die Annahme zur Erklärung dieser Abweichungen von einer Verbindung zwischen den Säuren oder von der Bildung von Mischkrystallen (wie ich anfangs geneigt war zu thun) aus folgendem Grunde in diesem Falle unhaltbar. Wenn die abweichenden Resultate diese Ursache hätten, so müsste die Löslichkeit wieder auf die normale reduziert werden, wenn man gleichzeitig mit dem Gemenge alle drei reinen Säuren mit Wasser in Berührung bringt. Eine Lösung, welche eine höhere Sättigungsziffer angiebt aus den genannten Ursachen als diejenige eines Gemenges der reinen Säuren, ist also in Bezug auf dieses Gemenge übersättigt und muss daher wieder zum normalen Gehalt zurückkehren in Berührung mit den reinen Säuren. Dies war jedoch nicht der Fall. Der höhere Titer muss daher durch eine Spur Verunreinigung verursacht worden sein.

Um nun die Analyse der Nitrierungsprodukte von diesem Fehler zu befreien, habe ich auch einen genau abgewogenen Teil mit einem Überschuss von Ortho-, Meta- und Parasäure gemischt und dieses so oft mit Wasser ausgezogen, bis der Titer dieser Lösung gleich wurde demjenigen eines Gemenges der reinen Säuren. Die Summe der Differenzen muss dann von den gefundenen Mengen Ortho-, Meta- und Parasäure abgezogen werden, wie im Beispiel von S. 97 zu sehen ist.

Es ist hier noch auf eine Fehlerquelle aufmerksam zu machen, welche ansehnlich sein kann. Das ist die Schwierigkeit, die Gemenge vollkommen von Äther zu befreien. Es genügt nicht, die harten Krusten bis auf Gewichtskonstanz bei 50 bis 60° zu trocknen (höher darf man nicht gehen, da dann Sublimation eintritt); man muss dieselben ganz fein pulverisieren und dann lange trocknen, will man sicher sein, dass aller Äther entwichen ist.

Da es unmöglich war, a priori zu sagen, welche Genauigkeit sich durch alle diese Operationen erreichen liess, schien es notwendig, dies durch einen Versuch zu bestimmen.

Ich habe deshalb 0·060 g Paranitrobenzoësäure, 0·450 g Ortho- und 2·490 g Metasäure gemischt (in Prozenten ausgedrückt 2 % Para, 15 %

Ortho und 83% Meta) und in reeller Salpetersäure gelöst, was sehr schnell eintrat. Diese Lösung wurde in ca. 120 ccm Wasser ausgegossen. Weiter wurde gerade so verfahren, wie oben für die quantitative Gewinnung der Säuren beschrieben worden ist. Von den angewandten 3·000 g wurden zurückerhalten 2·933 g.

Die bei 24·4° durchgeführte Analyse gab folgende Resultate:

Titer in $^1/_{10}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $m+p$	Kontrolle $m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$
der ersten 50 ccm	34·2	33·95	17·2	10·8	34·4	33·0
der zweiten 50 ccm	34·0	33·9	12·2	10·8	33·4	33·0
der dritten 50 ccm	33·8	33·9	11·05	10·9	32·0	32·9

Die Summe der Differenzen der Titers in der zweiten und dritten Kolumne zwischen den Analysen- und den Kontrollflaschen beträgt 0·35 ccm für eine Quantität des Gemenges von 0·5000 g, also für 1·000 g Gemenge 0·7 ccm. Die Summe der Differenzen in der vierten und fünften Kolumne ist 7·95 ccm, wovon man also diese 0·7 ccm abziehen muss, was daher 7·25 ccm giebt, entsprechend 121 mg Orthosäure. Der graphischen Vorstellung von S. 89 wird entnommen, dass für diese Quantität die Korrektion 23 mg beträgt, welche addiert werden müssen. Die Analyse giebt daher 144 mg oder 14·4%.

Die Summe der Differenzen in der vierten Kolumne beträgt 1·8 ccm; ab 0·7, bleibt 1·1 ccm, entsprechend 18·4 mg Parasäure oder 1·8%. Man hat also:

	Angewandte Quantitäten in Prozenten	Gefunden
Orthosäure	15·0	14·4
Metasäure	83·0	83·8
Parasäure	2·0	1·8

Die Genauigkeit ist also etwas grösser als 1%.

Von den verschiedenen Problemen, welche mit Hilfe der im vorstehenden beschriebenen Methode zu lösen sind, habe ich zunächst den Einfluss der Temperatur auf die Nitrierung der Benzoësäure studiert.

Die Benzoësäure wurde von Kahlbaum bezogen; dieselbe war rein weiss, schön krystallisiert, hatte den richtigen Schmelzpunkt, war fast ganz geruchlos, enthielt aber eine minimale Spur Chlor. Ich habe sie keiner weiteren Reinigung unterworfen.

I. Nitrierung bei — 30°. Die Temperatur konnte leicht auf diesem Grade erhalten werden durch eine Mischung von Alkohol (95% vol.) und fester Kohlensäure, welche nach Hempel durch reine,

trockene Schafwolle isoliert war. Die Benzoësäure ging nur langsam in Lösung. Sie war zuvor geschmolzen gewesen (siehe S. 91). Titer von 0·1000 g Substanz: 12·0 ccm $^1/_{20}$ norm. Baryt. Frei von Benzoësäure und *m-m*-Dinitrobenzoësäure. Farbe rein weiss.

Analyse:

Temperatur 24·4°, auch bei allen anderen Analysen.

Titer in $^1/_{9\cdot 9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.0000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	1.0000 g + $m+p$	Kontrolle $m+p$
der ersten 50 ccm	32·3	32·45	32·45	32·1	16·5	10·8
der zweiten 50 ccm			31·9	31·9	11·8	10·5
der dritten 50 ccm					10·8	10·5
der vierten 50 ccm					10·5	10·5

II. Nitrierung bei 0°. Titer von 0·1000 g Substanz: 12·0 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt. Frei von Benzoësäure und *m-m*-Dinitrobenzoësäure.

der ersten 50 ccm	32·55	32·45	33·2	32·1	18·4	10·8
der zweiten 50 ccm			32·2	31·9	12·1	10·5
der dritten 50 ccm			32·3	32·0	10·8	10·5
der vierten 50 ccm			32·1	32·0	10·6	10·6

III. Nitrierung bei + 30°. Titer von 0·1000 mg Substanz: 12·0 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt. Frei von Benzoësäure und Dinitrobenzoësäure.

der ersten 50 ccm	32·35	32·45	32·4	32·0	20·4	10·7
der zweiten 50 ccm			32·0	31·7	12·1	10·5
der dritten 50 ccm			31·9	31·9	10·6	10·3
der vierten 50 ccm					10·5	10·5

Es muss noch bemerkt werden, dass zwischen der zweiten und dritten Entnahme von Lösung in die Flaschen die reinen Säuren gebracht wurden, wie bei der Analyse von S. 88 angegeben ist.

Aus diesen Ziffern geht zunächst hervor, dass die Quantität der Nebenprodukte in den analysierten Mischungen sehr gering ist, denn die Analysenflaschen und die Kontrollflaschen der zweiten und dritten Kolumne haben nahezu dasselbe Titer.

Wenn man die Resultate in Prozenten ausdrückt, so ergiebt sich folgendes:

Nitrierung bei	— 30°	0°	+ 30°
Orthosäure	14·4	18·5	22·3
Metasäure	85·0	80·2	76·5
Parasäure	0·6	1·3	1·2

Es ist also vornehmlich die Orthosäure absolut am meisten mit steigender Temperatur gewachsen. Bei der Parasäure sieht man, dass

ihre Quantität zwar verdoppelt ist, aber immerhin sehr gering bleibt. Doch in einem Temperaturintervall von 60° ist in so weit die Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte wenig verändert, dass die quantitative Überlegenheit der Metasäure erhalten bleibt.

Wenn man deren Quantität gleich 100 setzt, so werden diejenigen der Ortho- und Parasäure:

Nitrierung bei	— 30°	0°	+ 30°
Orthosäure	16·9	23·1	29·2
Parasäure	0·7	1·6	1·6

Diese Ziffern geben zu gleicher Zeit die Anzahl Moleküle Ortho- und Parasäure an, welche auf 100 Moleküle Metasäure gebildet werden.

Nitrierung von Methyl- und Äthylbenzoat.

Die Ester wurden in üblicher Weise (mittels HCl) dargestellt und durch wiederholte Destillation von völlig konstantem Siedepunkt erhalten.

I. Methylester. Beim Einbringen kleiner Mengen des Esters in die fünffache Menge reeller Salpetersäure löste es sich zwar momentan, doch stieg die Temperatur noch während einiger Minuten, woraus man schliessen darf, dass die Nitrierung nur langsam vor sich geht. Verwandt wurden ca. 3 g. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Lösung noch eine Viertelstunde sich selbst überlassen und darauf in ca. 120 ccm Wasser ausgegossen. Da sich hierbei ein teilweise erstarrendes Öl abschied, wurde mit Äther ausgeschüttelt und diese ätherische Lösung wieder durch Schütteln mit Wasser von Salpetersäure befreit. Dieses Waschwasser hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Der Äther wurde abdestilliert, und der Rückstand, welcher fast ganz schön krystallinisch erstarrte, mit normaler Kalilösung im Wasserbad verseift. Danach wurde eine mehr als äquivalente Quantität normaler Salzsäure hinzugefügt und die sich abscheidenden Säuren in Äther aufgenommen. Es erwies sich dies als praktischer, als die Hauptmenge der Säuren erst durch Filtration zu sammeln, weil sie alsdann sehr schwierig aschefrei zu bekommen war. Weiter wurde die Mutterlauge auf ganz dieselbe Weise bearbeitet wie oben S. 91 und 92 beschrieben worden ist.

Es wurden die folgenden Resultate erzielt. Die Temperatur, bei der die Analysen durchgeführt wurden, betrug auch hier wieder 24·4°.

1. Nitrierung bei —30°.

Titer in $^1/_{9\cdot9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·35	32·9	33·35	31·85	33·2	21·5
der zweiten 50 ccm	33·10	32·5	32·6	31·6	32·55	21·3
der dritten 50 ccm	32·6	32·6	32·25	31·7	23·55	21·5
der vierten 50 ccm			31·95	31·7	21·9	21·6
der fünften 50 ccm			31·95	31·7	21·55	21·5
der sechsten 50 ccm			31·75	31·7		

2. Nitrierung bei 0°.

Titer in $^1/_{9\cdot9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·3	32·8	33·2	31·9	33·7	21·5
der zweiten 50 ccm	32·9	32·7	33·0		30·6	21·5
der dritten 50 ccm			32·9		23·8	21·5
der vierten 50 ccm			32·7		22·1	21·5
der fünften 50 ccm			32·4	31·9	21·7	21·5
der sechsten 50 ccm			32·1			

3. Nitrierung bei +30°.

Titer in $^1/_{9\cdot9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·0	32·8	33·3	31·8	33·3	21·5
der zweiten 50 ccm	32·7	32·7	32·6	31·6	30·3	21·3
der dritten 50 ccm			32·1	31·7	23·25	21·5
der vierten 50 ccm			31·9	31·7	21·75	21·6
der fünften 50 ccm					21·5	21·5

II. Äthylester. Es wurde hier ganz ähnlich verfahren, wie beim Methylester. Das Nitrierungsprodukt erstarrte hier, nach Entfernung des Äthers, nur zum kleinen Teil; die Verseifung ging etwas langsamer vor sich wie beim Methylester.

Die Resultate sind folgende:

1. Nitrierung bei —40°.

Titer in $^1/_{9\cdot9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·55	32·9	33·4	31·85	33·3	21·5
der zweiten 50 ccm	32·95	32·55	32·55	31·6	32·05	21·3
der dritten 50 ccm	32·8	32·6	32·15	31·7	23·7	21·5
der vierten 50 ccm	32·7	32·6	32·0	31·7	21·8	21·6
der fünften 50 ccm			31·9	31·7	21·6	21·5
der sechsten 50 ccm			31·75	31·7		

2. Nitrierung bei 0°.

Titer in $^1/_{9\cdot9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·8	32·9	34·15	31·85	33·45	21·5
der zweiten 50 ccm	32·95	32·55	33·05	31·6	30·9	21·3
der dritten 50 ccm	32·7	32·6	32·3	31·7	23·25	21·5
der vierten 50 ccm			32·1	31·7	21·85	21·6
der fünften 50 ccm			31·7	31·7	21·6	21·5

3. Nitrierung bei + 30°.

Titer in $^1/_{9 \cdot 9}$-norm. Lösung	0.5000 g + $o+m+p$	Kontrolle $o+m+p$	1.000 g + $o+m$	Kontrolle $o+m$	0.5000 g + $o+p$	Kontrolle $o+p$
der ersten 50 ccm	33·2	32·55	33·4	31·85	33·45	21·5
der zweiten 50 ccm	32·3	32·5	33·3	31·6	29·8	21·3
der dritten 50 ccm			32·7	31·7	23·0	21·5
der vierten 50 ccm			32·0	31·7	21·8	21·6
der fünften 50 ccm			32·0	31·7	21·6	21·5
der sechsten 50 ccm			31·7	31·7		

Die Berechnung dieser Resultate führt zu folgenden Ziffern in Prozenten für die Quantitäten der gebildeten Ortho-, Meta- und Parasäuren:

Methylester.

Nitrierung bei	— 30°	0°	+ 30°
Orthosäure	23·6	21·0	25·7
Metasäure	74·4	73·2	69·8
Parasäure	2·0	5·8[1])	4·5

Äthylester.

Nitrierung bei	— 40°	0°	+ 30°
Orthosäure	25·5	28·3	27·7
Metasäure	73·2	68·4	66·4
Parasäure	1·3	3·3	5·9

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass bei der Nitrierung des benzoësauren Methyl- und Äthylesters auch ein Paranitroprodukt entsteht, was in der Litteratur nicht erwähnt wird. Ich habe diese Paranitrobenzoësäure auch in folgender Weise abscheiden können: 1 g des Säuregemenges wurde in siedendem Wasser gelöst und diese Lösung mit Barytwasser neutralisiert. Dieselbe wurde dann während einiger Stunden in Eis gesetzt, wodurch die Hauptmenge des schwerlöslichen Barytsalzes der Metasäure abgeschieden wurde. Aus der Mutterlauge wurden die Säuren durch Salzsäure präzipitiert, auf ein Filter gesammelt, mit Eiswasser ausgewaschen und aufs neue in Barytsalze verwandelt. Es krystallisierte wieder das Salz der Metasäure aus. Das Filtrat davon wurde nur partiell mit Salzsäure präzipitiert. Der Niederschlag, schwachgelb gefärbt wie die Parasäure, wurde auf einem sehr kleinen Filter sorgfältig mit Eiswasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Er war aschefrei und hatte den Schmelzpunkt 235°. Reine Parasäure schmilzt bei 240°.

[1]) Ich bin nicht ganz sicher hinsichtlich dieser Ziffer; wahrscheinlich ist dieselbe etwas zu hoch, was auch zur Folge haben würde, dass die Ziffer 21·0 für die Orthosäure etwas zu niedrig wäre.

Wenn man die entstandenen Quantitäten Ortho- und Parasäure auf 100 Teile Metasäure umrechnet, so bekommt man folgende Zusammensetzung:

Nitrierung bei	— 30°	0°	+ 30°
m- Benzoësäure	100	100	100
o- Benzoësäure	16·9	23·1	29·2
p- Benzoësäure	0·7	1·6	1·6
m- Methylester	100	100	100
o- Methylester	31·7	28·7	36·8
p- Methylester	2·7	7·9[1])	6·4
m- Äthylester	100	100	100
o- Äthylester	34·8	41·4	41·7
p- Äthylester	1·8 (bei — 40°)	4·8	8·9

Man sieht hieraus, dass bei steigender Temperatur die Nebenprodukte $o+p$-Säure in grösserer Menge sich bilden; auch ist es sehr auffallend, dass dieselben bei den Estern in erheblich grösserer Quantität entstehen als bei der freien Benzoësäure.

Es ist wohl am wahrscheinlichsten, dass die Ursache der Bildung so verschiedener Quantitäten der drei Säuren in der verschiedenen Schnelligkeit gesucht werden muss, mit der die Wasserstoffatome des Benzols durch Nitrogruppen ersetzt werden. Das Verhältnis, in welchem die Säuren entstehen, muss auch das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten und dasjenige der Konstanten aus der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit[2])

$$\frac{dx}{dt} = (k_0 + k_m + k_p)(C - x)$$

sein, wenn k_0, k_m und k_p die Konstanten bei der Bildung der Ortho-, resp. Meta- und Parasäure vorstellen, und C die anfängliche Konzentration der Benzoësäure, wobei ein grosser Übeschuss von Salpetersäure vorausgesetzt wird. Bei der Nitrierung der Benzoësäure bei — 30° z. B. würde also $k_0 : k_m = 1 : 5·7$ sein. Man sieht aus dieser Untersuchung, dass dieses Verhältniss in hohem Masse beeinflusst wird durch Substitution von Karboxyl. Um den absoluten Wert der Konstanten zu bestimmen, müsste auch die eben angeführte Gleichung angewendet werden können. Leider ist dies hier unmöglich, da die Nitrierung zu rasch verläuft. Ich bin jedoch beschäftigt, eine solche Bestimmung in einem anderen Falle auszuführen.

Es bleibt mir schliesslich mit Dankbarkeit zu erwähnen übrig die Hilfe, welche mir mein Assistent, Herr Dr. Lehmkuhl, beim experimentellen Teile dieser Arbeit geleistet hat.

[1]) Siehe Bemerkung auf voriger Seite. [2]) Ostwald, Lehrbuch II, 2, 250.

Groningen, Mai 1899.

De afwijking van de wet van Boyle bij mengsels van waterstof en koolzuur.

Door

J. E. Verschaffelt.

In zijne "Théorie Moléculaire" heeft van der Waals het isothermennet van een mengsel van twee stoffen voorgesteld door een vergelijking van den zelfden vorm als bij zuivere stoffen:

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = RT;$$

waarin nu echter de grootheden a_x en b_x de volgende functiën van de moleculaire mengverhouding x zouden wezen:

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 x^2$$
$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2;$$

a_1, a_2, b_1 en b_2 hebben betrekking op de twee zuivere stoffen, terwijl a_{12} en b_{12} door onderlinge werking der twee soorten van moleculen worden ingevoerd.

Naar aanleiding von deze "Théorie Moléculaire" heeft Kuenen onderzoekingen ondernomen, om deze theorie aan de waarneming te toetsen; daarbij werd de benaderde geldigheid van de eerste formule aangetoond. Wat de betrekkingen betreft tusschen a_x en b_x en de mengverhouding x, deze zijn ook met de waarnemingen in overeenstemming; wegens de geringe verschillen echter tusschen de constanten der door hem onderzochte stoffen is de noodzakelijkheid van zulke betrekkingen nog niet met voldoende zekerheid aangetoond.

Door nieuwe proeven de benaderde geldigheid van de eerste formule aantoonen is overbodig. Zelfs door nauwkeuriger waarnemingen mag men niet hopen een beter overeenstemming te verkrijgen tusschen theorie en experiment, sedert bewezen is dat de isotherme van van der Waals, indien a en b standvastig worden genomen, zelfs voor zuivere stoffen de waarnemingen niet binnen de grenzen der waarnemingsfouten voorstelt. Nieuwe onderzoekingen zouden dus alleen kunnen dienen om zoo mogelijk vast te stellen hoe a_x en b_x van temperatuur en volumen afhangen.

Op het oogenblik is geen zekere methode bekend, om uit de waarnemingen de a_x en b_x af te leiden; de formules die tot nu toe werden opgesteld om de afhankelijkheid van a en b van temperatuur en volumen uit de drukken zijn zuiver empirisch, op een enkele poging na van van der Waals[1]) om langs theoretischen weg de betrekking tusschen b en v, de zoogenaamde "botsingsfunctie"[2]), te vinden. Om langs proefondervindelijken weg tot die betrekkingen te komen zou men, naar het voorbeeld van Thiesen[3]), theoretische en waargenomene isothermen naar $\frac{1}{v}$ in reeksen kunnen ontwikkelen, om door het gelijkstellen der coëfficienten van gelijke machten van $\frac{1}{v}$ de coëfficienten der reeksontwikkelingen van a en b te vinden. Het vraagstuk is dan echter onbepaald, vermits uit iederen coëfficient der isotherme twee coëfficienten zouden moeten worden gehaald, een voor a en een voor b.

Maar al is het voorloopig niet mogelijk de a_x en b_x met zekerheid van elkander te scheiden, toch is het mogelijk de door van der Waals aangenomen betrekkingen tusschen a_x en b_x en de mengverhouding x op de proef de stellen. Voor groote waarden van v wordt de isotherme van van der Waals:

$$pv = RT + \frac{RTb_x - a_x}{v}$$

waarin nu a_x en b_x de grenswaarden zijn van deze functiën voor oneindig groot volumen. Nu moeten deze grenswaarden ook voldoen aan de zooeven vermelde betrekkingen, zoodat in de ontwikkeling van pv naar opklimmende machten van $\frac{1}{v}$, de coëfficient van $\frac{1}{v}$ eene tweedemachtsfunctie moet wezen van x.

Of dit werkelijk het geval is moet wel het duidelijkste blijken uit proeven genomen met mengsels van stoffen met zeer verschillende a's en zeer verschillende b's. Aangewezen zijn daarvor waterstof en koolzuur; uit de proeven van Amagat volgt dat voor waterstof $b = + 0{\cdot}00069$ terwijl de a zoo klein is, dat men deze grootheid gelijk nul mag stellen; voor koolzuur darentegen leidt van der Waals uit de proeven van Regnault af: $a = 0{\cdot}00874$ en $b = 0{\cdot}0023$.

Omtrent mengsels van deze twee gassen heb ik onderzoekingen ondernomen waarvan ik de experimenteele uitkomsten reeds vroeger heb medegedeeld[4]). Bij de bepaling der isothermen van deze mengsels werd

[1]) Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam 1897.

[2]) Zie Kamerlingh Onnes, Versl. d. Kon. Akad. v. Wet., 1881.

[3]) Wied. Ann. 24, 467 (1885). [4]) Proefschrift, Leiden 1899.

niet voor ieder mengsel als eenheid van volumen genomen het zoogenaamde normale volumen, d. i. het volumen ingenomen door de gebruikte hoeveelheid stof bij 0° en onder een druk van 1 atm. Om betrekkingen te krijgen die zoo eenvoudig mogelijk waren, was het wenschelijk voor ieder mengsel het volumen uit te drukken in eene bijzondere eenheid, zoo gekozen dat één ccm van elk der mengsels hetzelfde aantal moleculen bevat, wanneer het volume, uitgedrukt in deze eenheid, dezelfde waarde heeft. Dit doel bereiken wij door voor ieder mengsel als eenheid van volumen te nemen: het volumen dat de gebruikte hoeveelheid stof zou innemen bij 0° en 1 atm., indien het zich als een volmaakt gas gedroeg. Dit volumen heb ik het theoretisch normale genoemd; om het te verkrijgen moet men het normale volumen vermenigvuldigen met een factor, die de afwijking uitdrukt van de wet van Avogadro.

Beschouwen we de isotherme:

$$pv = RT + \frac{m}{v} + \frac{n}{v^2} + \ldots$$

waarin het normale volumen als eenheid is genomen. Noemen we, met van der Waals[1]), v' het volumen dat dezelfde hoeveelheid stof bij dezelfde absolute temperatuur T, en onder denzelfden druk p, innemen zou indien zij aan de wetten van een volmaakt gas gehoorzaamde, dan had men $pv' = RT$. Men heeft dus tusschen v' en v de betrekking

$$pv - \frac{m}{v} - \frac{n}{v^2} - \ldots = pv'.$$

Stellen we $v' = v(1 + \varepsilon)$ waarin ε nog van p (of van v) kan afhangen, dan is voor $v = 1$, $v' = 1 + \varepsilon_1$; zoodat $1 + \varepsilon_1$ de factor voorstelt waardoor men het normale volumen vermenigvuldigen moet om het theoretisch normale te krijgen. Uit de vorige betrekking tusschen v en v' volgt, door $p = 1$ en $v = 1$ te stellen, bij benadering

$$1 + \varepsilon_1 = 1 - m.$$

Het theoretisch normale volumen zal dus grooter of kleiner wezen dan het volumen bij 0° en 1 atm., naar gelang m negatief is of positief.

Zuivere waterstof is een voorbeeld van het tweede geval. De waarnemingen van Amagat geven, beneden 200 atm., voor de isotherme van 0°,

$$p(v - 0{\cdot}000690) = 0{\cdot}99931$$

wanneer het normale volumen als eenheid wordt genomen. Hier is $m = 0{\cdot}000690$ dus $1 + \varepsilon_1 = 0{\cdot}99931$. Uit proeven van Regnault heeft van der Waals afgeleid $1 + \varepsilon_1 = 0{\cdot}99950$.

---

[1]) Versl. d. Kon. Akad., 24. Dec. 1898.

Zuiver koolzuur is een voorbeeld van het eerste geval. Uitgaande van de door Regnault bepaalde dichtheid van koolzuur: 1·9652 g per Liter vindt men, dat men, om het theoretisch normale volumen van zuiver koolzuur te vinden, het normale met 1·0053 vermenigvuldigen moet. Uit de isothermenbepaling van koolzuur door Regnault heeft van der Waals daarvoor de waarde 1·00646 afgeleid.

Wat de afwijking betreft van de wet van Avogadro, vertoond door mengsels van koolzuur en waterstof, daaromtrent geeft eene waarneming van Braun[1]) ons eenige inlichting. Deze heeft gevonden, dat, wanneer men twee gelijke volumina waterstof en koolzuur, onder een druk van $\pm$ 71 cm kwik, met elkander mengt, de druk bij het mengen 0·97 mm, dus 0·0014 hooger wordt. Hieruit is de afwijking te berekenen van een mengsel met ongeveer een gelijk aantal moleculen waterstof en koolzuur, wanneer van deze twee gassen de afwijkingen bekend zijn.

Met behulp van deze gegevens heb ik twee formules opgesteld, waardoor de afwijking van de wet van Avogadro als functie van de mengverhouding x wordt uitgedrukt:

$$0{\cdot}99931 + 0{\cdot}0060\,(1-x)^2$$

en $$0{\cdot}99950 + 0{\cdot}00136\,(1-x) + 0{\cdot}00560\,(1-x)^2,$$

waarin x de verhouding voorstelt van het aantal waterstofmoleculen tot het geheele aantal moleculen, en heb van de eerste gebruik gemaakt, omdat ik haar, afgeleid uit de waarnemingen van Amagat omtrent de samendrukbaarheid van waterstof en de dichtheidsbepaling van koolzuur door Regnault a priori als de nauwkeurigste beschouwde. Het verschil tusschen beide formules is betrekkelijk groot; het valt reeds op de grens van de waarnemingsfouten bij mijne bepalingen. Volmaakt betrouwbare gegevens blijken dus nog te ontbreken.

Uit mijne waarnemingen bleek dat binnen de grenzen der waarnemingsfouten, voor volumina gelegen tusschen ∞ en 0·01, en bij 18°, de drukken worden weergegeven door de formules:

		$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{v^2}$	voor $x =$
$pv =$	1·067	+ 0·00074	+ 0·00000052	1·0000
		+ 0·00054	+ 0·0000010	0·8971
		+ 0·00013	+ 0·0000015	0·7963
		— 0·00079	+ 0·0000033	0·6445
		— 0·00175	+ 0·0000055	0·4993
		— 0·00280	+ 0·0000072	0·3528
		— 0·00405	+ 0·0000082	0·1990
		— 0·0050	+ 0·0000100	0·0995
		— 0·0056	+ 0·0000110	0·0494
		— 0·0063	+ 0·0000115	0·0000

[1]) Wied. Ann. **34,** 943 (1888).

De waarden van m_1 $\left(\text{coëfficient van } \frac{1}{v}\right)$ kunnen worden voorgesteld door de formule:

$$m_1 = 0{\cdot}00074\,x^2 - 0{\cdot}0012\,x(1-x) - 0{\cdot}0063\,(1-x)^2$$

waarvan de goede overeenstemming met de waarneming blijkt uit de volgende tabel:

x	m_1 (waarg.)	m_1 (ber.)
1·0	+ 0·00074	+ 0·00074
0·9	+ 0·00054	+ 0·00043
0·8	+ 0·00013	+ 0·00003
0·65	— 0·00079	— 0·00075
0·5	— 0·00175	— 0·00170
0·35	— 0·00280	— 0·0028
0·2	— 0·00405	— 0·0042
0·1	— 0·0050	— 0·0052
0·05	— 0·0056	— 0·0057
0·0	— 0·0063	— 0·0063

De grootste afwijking bedraagt slechts 0·0002; dat is minder dan de bij mijne waarnemingen mogelijke waarnemingsfouten. Hier is dus bewezen, dat binnen de grenzen de waarnemingsfouten de coëfficient van $\frac{1}{v}$ werkelijk eene tweedemachtsfunctie is van de mengverhouding.

Was de wet van Boyle volmaakt geldig, dan had men voor alle mengsels, bij 18°, $pv = 1{\cdot}067$. In tweede benadering heeft men nu echter

$$pv = 1{\cdot}067 + \frac{m_1}{v} = 1{\cdot}067\left(1 + \frac{1}{v}\,\frac{m_1}{1{\cdot}067}\right),$$

en nu stelt de factor $1 + \frac{1}{v}\,\frac{m_1}{1{\cdot}067}$ de afwijking voor van de wet van Boyle. Voor $v = 1$ is die afwijking

$$1 + \frac{m_1}{1{\cdot}067} = 1{\cdot}00069\,x^2 + 1{\cdot}9989\,x(1-x) + 0{\cdot}9941\,(1-x)^2;$$

zij is grooter dan 1 bij waterstof ($x = 1$), kleiner dan 1 bij koolzuur ($x = 0$), terwijl zij 1 wordt voor het mengsel $x = 0{\cdot}795$. Dit mengsel volgt dus de wet van Boyle tot in tweede benadering.

Neemt men het omgekeerde van deze afwijking van de wet van Boyle, dan vindt men bij benadering de waarde van de uitdrukking $1 - m$ die de afwijking van de wet van Avogadro voorstelde:

$$0{\cdot}99931\,x^2 + 2{\cdot}0011\,x(1-x) + 1{\cdot}0059\,(1-x)^2$$

of wel $$0{\cdot}99931 + 0{\cdot}0025\,(1-x) + 0{\cdot}0041\,(1-x)^2$$

en deze uitdrukking heeft voor verschillende waarden van x nagenoeg dezelfde waarden als die formule welke niet tot grondslag werd genomen bij het berekenen der theoretisch normale volumina. A posteriori blijkt dus de tweede der twee vroeger opgestelde formules de nauwkeurigste te wezen, aangenomen ten minste dat de uit mijne proeven afgeleide formule het meeste vertrouwen verdient, wat met het oog op het grooter aantal der daarbij gebruikte, en onafhankelijk van elkander bepaalde gegevens, niet onwaarschijnlijk is.

Eene nieuwe berekening van de theoretische normale volumina met de nieuwe formule als grondslag ware aanbevelenswaardig; zij is echter niet noodzakelijk daar de verschillen met de gebruikte formule hoogstens 0·001 bedragen, en de aldus begane fouten nauwelijks grooter zijn dan de mogelijke fouten der waarneming.

Over de werking van zeer verdund Salpeterzuur.

Door

A. van Bijlert.

§ 1. Dat het onderwerp salpeterzuur nog niet is uitgeput, heeft onlangs zelfs Berthelot[1]) ervaren. En dit voorbeeld schenkt mij moed, om, schoon het in Indië moeilijk is de geheele litteratuur van een geval machtig te worden, eenige beschouwingen en waarnemingen over het gedrag van salpeterzuur aan te bieden. Misschien is het voor eenigen geen nieuws, doch te oordeelen, naar wat ik hier ervoer, zal hun aantal gering zijn.

§ 2. Salpeterzuur, ook het verdunde, pleegt men als een oxydatiemiddel te beschouwen, dat bovendien met vele metaaloxyden zouten kan vormen. Salpeterzuur zet, als regel, het metaal eerst om in oxyd en daarna vaak in zout, in tegenstelling tot zwavelzuur en zoutzuur, die in waterige oplossing de metalen in zouten omzetten onder waterstof-ontwikkeling.

Dit is de regel. Bekend echter zijn afwijkingen; bekend, schoon minder vaak vermeld, is een tweede werking van het salpeterzuur, die het naast zwavelzuur en zoutzuur plaatst. Zeer verdund salpeterzuur lost tin op tot tinnitraat[2]); op meer dan één metaal werkt salpeterzuur zóó, dat ammoniumnitraat in de vloeistof wordt geworden, hetgeen alleen uit het ontstaan van waterstof is te verklaren. Zelfs is de theorie opgeworpen, dat de bruine dampen ontstaan zouden door reductie van niet-ontleed salpeterzuur met waterstof, door een ander deel van het zuur gevormd[3]).

Bovendien is geconstateerd, dat bij de inwerking van salpeterzuur op metaal menigmaal alle produkten optreden, die waterstof door reductie van HNO_3 zou kunnen maken: NO_2, N_2O_3, NO, N_2O, N_2, NH_3 (ook H_2NOH met Sn als metaal)[4]).

---

[1]) Vergel. Annales Chim. Phys. (7) **15.** Nov. 1898, p. 321 vlgg.

[2]) Zie ook Ref. dit Tijdschr. **13,** 133 (1894) uit Journ. Chem. Soc. 1893. 845 vlgg.

[3]) Uit het handboek van Richter, Blz. 225, Ed. 1893 zou men opmaken, dat men in het onzekere is, of men de bruine dampen moet toeschrijven aan reductie van salpeterzuur door het metaal, dan wel aan reductie door waterstof.

[4]) Ibid. Blz. 146, Ed. 1895.

In het handboek van Dammer[1]) vindt men tal van waarnemingen over deze zaak bijeengebracht.

§ 3. Dit alles, schoon betrekkelijk zelden vermeld, is bekend en er bestaat dus van salpeterzuur zoowel een hydrogeneerende als een oxydeerende werking.

Voor zoover ik weet echter en kon nagaan, is die opmerking nog niet gemaakt, dat deze dubbele werking verklaard kan worden uit de ionen-theorie. Ik geloof, dat dit inzicht juist is, en daarbij, dat men er veel aan kan hebben, om de verschijnselen der inwerking van salpeterzuur op metalen te ontwarren[2]).

Volgens de ionen-leer toch, moet salpeterzuur in waterige oplossing ten deele gesplitst zijn in ionen, ten deele niet gesplitst zijn en eene oplossing van salpeterzuur bevat dus (HNO_3), $(\overset{+}{H})$ en $(\overset{-}{NO_3})$. Waar dit het geval is, kan meer dan één werking verwacht worden, want feitelijk heeft men niet één stof in oplossing, doch meer dan één, en zal men bij toevoeging van verdund salpeterzuur aan een metaal te doen krijgen met twee systemen:

$$M + nH/NO_3 \qquad (\alpha),$$
$$M + mHNO_3 \qquad (\beta).$$

Bij Ostwald[3]) vindt men een lijstje over het molekulair geleidingsvermogen van salpeterzuur in verschillende verdunningen. Volgens dit lijstje zal eene oplossing van 15 à 20 % — dus wat men gewoonlijk verdund salpeterzuur noemt —, ruw genomen, voor de helft uit gesplitste, voor de helft uit niet-gesplitste moleculen bestaan.

§ 4. De vraag is nu, hoe zal (α), hoe zal (β) kunnen doen?

Voor de hand ligt de onderstelling, dat (α) hydrogeneerend werkt, evenals verdund zwavelzuur en verdund zoutzuur, waarbij eveneens de zuren grootendeels gesplitst zijn. Dat de oxydeerende werking van (β) afkomstig is, behoeft meer toelichting.

Vooreerst zij wederom op zwavelzuur gewezen. Ook van dit zuur kent men behalve de hydrogeneerende, een oxydeerende werking[4]). Ook bij het zwavelzuur treedt de laatste op als de concentratie groot is: dan echter heeft men met een grootendeels ongesplitst zuur te maken.

---

[1]) II. I. 62.

[2]) Vergel. ook Ostwald, Lehrbuch (Ed. 2) II, 1 (1885). Dit Tijdschr. **19**, 572 ff. (1896).

[3]) Allgem. Chemie II. I. 727.

[4]) Men herinnere zich de destructie van de organische stof onder vorming o. a. van koolzuur (volgens de methode van Kjeldahl e. a.) met sterk zwavelzuur.

Ten tweede is welbekend, dat men dan, als salpeterzuur sterk oxydeeren moet, bijv. koolstof to koolzuur, zwavel tot zwavelzuur, men bij voorkeur sterk salpeterzuur neemt, waarin het grootste deel der moleculen ongesplitst is.

Ten derde blijkt uit de gegevens, dat de vorming van ammoniumnitraat geschiedt bij gebruik van verdunde oplossingen, en dus de hydrogeneerende werking optreedt als er veel moleculen gesplitst zijn.

Eindelijk leerde mij een proef, dat bij gewone temperatuur de oxydeerende werking van gesplitst HNO_3 uiterst gering, praktisch gesproken, gelijk aan 0 is.

Op ferrosulfaat nl. kan salpeterzuur niet hydrogeneerend werken, en van dit feit maakte ik gebruik bij de volgende proeven:

a. 25 ccm eener oplossing van Mohr'sch zout en 25 ccm verdund zwavelzuur werden 's morgens om 8 uur getitreerd met kameleonoplossing Titer 47·5 ccm.

Vervolgens werden in elk van twee bekerglazen 25 ccm van dezelfde ferro-oplossing en 25 ccm verdund zwavelzuur gebracht, en in een van de twee bovendien 5 ccm salpeterzuur $^1/_5$-N.

Na eenige uren titreerde men weder met de kameleonoplossing, zooeven genoemd.

b. 25 ccm ferro-oplossing + 25 ccm verdund zwavelzuur + 5 ccm HNO_3 $^1/_5$ N.

Ingezet 8 uur 30. Getitreerd 12 uur 30.
Titercijfer 47·45 ccm.

c. 25 ccm ferro-oplossing + 25 ccm verdund zwavelzuur.

Ingezet 8 uur 30. Getitreerd 12 uur 30.
Titercijfer 47·4 ccm.

De drie cijfers zijn als gelijk te beschouwen, en dus had het, zoo goed als volkomen gesplitste salpeterzuur bij een temperatuur van $\pm 27^0$ in den tijd van 4 uur geen oxydeerende werking op het ferrozout uitgeoefend. Waarschijnlijk zal eenige verhooging van temperatuur dit resultaat niet belangrijk wijzigen.

§ 5. Eene eigenaardige bevestiging voor de opvatting, dat reactie (α) slechts hydrogeneerend is, meen ik te vinden in het volgende:

Verdund salpeterzuur geeft, zooals reeds gezegd werd, met sommige metalen ammoniumnitraat (en werkt dus op die metalen zeker hydrogeneerend), met andere metalen geen ammoniumnitraat. Bij de eerste metalen nu moet de omzettingswarmte der hydrogenatiereactie positief, bij de andere metaalen negatief zijn, volgens de gegevens over de vor-

mingswarmten van salpeterzuur en nitraten, zooals blijkt uit het volgende overzicht.

Verdund salpeterzuur geeft ammoniumnitraat, volgens opgave van Dammer met *Mg*, *Zn* en *Cd*[1]), doch niet met *Cu*, *Ag* en *Hg*.

Nu moet waar zijn, volgens de thermochemische cijfers:

$$Mg + 2\,HNO_3aq = Mg(NO_3)_2aq + H_2 \qquad + 108{\cdot}1 \text{ cal.}$$
$$Zn + 2\,HNO_3aq = Zn(NO_3)_2aq + H_2 \qquad + 44{\cdot}1 \quad ,,$$
$$Cd + 2\,HNO_3aq = Cd(NO_3)_2aq + H_2 \qquad + 17{\cdot}9 \quad ,,$$
$$Cu + 2\,HNO_3aq = Cu(NO_3)_2aq + H_2 \qquad - 15{\cdot}9 \quad ,,$$
$$2\,Ag + 2\,HNO_3aq = 2\,AgNO_3aq + H_2 \qquad - 51{\cdot}6 \quad ,,$$
$$Hg + 2\,HNO_3aq = HgNO_3aq + H_2\,^{2)} \qquad - 41{\cdot}8 \quad ,,$$

De vormingswarmten, hier genomen, hebben betrekking op de vorming in veel water, dus, als er bijna enkel ionen zijn.

Het paralellisme is treffend. Doch ook voor hem, die aan het beginsel van den grootsten arbeid een zekere bewijskracht niet ontzeggen wil, schijnt de conclusie wellicht niet geoorloofd, wijl bovenstaande vergelijkingen moleculen waterstof geven en de vorming van ammoniumnitraat wellicht onder den invloed van waterstof in statu nascenti plaats heeft. Neemt men dit laatste aan, dan moet het schema der inwerking zijn:

$$4\,M'' + 10\,HNO_3 = 4\,M''(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

en naar dit schema moet men de omzettingswarmte berekenen.

Inderdaad, gaat men zóó te werk, dan loopt de zaak anders, en krijgt men bijv. voor

$$M'' = Cu, \text{ omzettingswarmte } = + 125{\cdot}2 \text{ Cal.}$$
$$\text{of voor } 1\ Cu \qquad + \ 31{\cdot}3 \quad ,,$$

Voor *Hg* wordt het cijfer zwak positief, voor *Ag* zwak negatief.

Evenwel is het boven aangewezen paralellisme zoo treffend, dat men geneigd raakt er een wezenlijke beteekenis aan te hechten. Misschien is de vorming van ammoniumnitraat niet het gevolg van den invloed van waterstof in status nascens, maar scheiden zich eerst tegen het metaal moleculen waterstof af, en gaan deze daarna op het salpeter-

---

[1]) Dammer vermeldt ook nog de vorming van NH_4NO_3 bij *Sn*, *Na*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Mn*. Bij *Sn* en *Na* treden complicatie's op; voor *Fe* (ferro), *Ni* en *Co* kan ik geen cijfers over de vormingswarmte der nitraten vinden. *Mn* geeft een positieve omzettingswarmte met HNO_3, misschien echter acht men dit geval minder secuur.

[2]) Ostwald geeft geen cijfer voor de vormingswarmte van $Hg(NO_3)_2aq$. — 41·8 cal. werd afgeleid uit de reactie:

$$HgO + 2\,HNO_3aq. = Hg(NO_3)_2aq. + H_2O \qquad + 6{\cdot}4 \text{ cal.}$$

zuur werken. Dit aannemende, zou men dus hier niet een geval hebben van zoogenaamde gelijktijdig verloopende reacties, maar van twee gescheiden inwerkingen:

$$M'' + 2H/NO_3 = M''(NO_3)_2 + H_2 \qquad (\gamma)$$

en

$$4H_2 + 2HNO_3 = NH_4NO_3 + 3H_2O \qquad (\delta)$$ [1].

Natuurlijk zal (δ) niet geschieden voor die metalen, waarbij ook (γ) niet doorgaat en in dat geval verkeerden dan koper, kwik en zilver.

Een argument voor deze opvatting vond ik in de volgende eenvoudige proeven.

Een stuk blank en schoon koper werd een uur lang bij 28° C. in aanraking gelaten met ± 50 ccm salpeterzuur $^1/_{10}$-normaal. Na verloop van het uur kon men in de vloeistof geen spoor *Cu* aantonen. Zuur $^1/_5$-normaal gaf hetzelfde negatieve resultaat bij gewone temp. maar na een uur verwarming op 85° duidelijke reactie met K_4FeCy_6.

Eenige druppels kwik werden een uur lang in aanraking gelaten met ± 50 ccm van hetzelfde salpeterzuur $^1/_{10}$-normaal. Geen spoor kwikzilver werd na een uur in de vloeistof gevonden; zoo min als na 24 uur. Zuur $^1/_5$-normaal gaf na een uur evenmin een spoor metaal in oplossing, ook niet na een uur verhitten op 85°.

Daarentegen gaf een stukje blank zink, met hetzelfde zuur bedeeld, na verloop van een uur, een vloeistof met een sterke zinkreactie.

Daar nu in zulk zwak salpeterzuur ongesplitste moleculen HNO_3 zoo goed als verdwenen zijn, heeft men hier te maken met systeem (α) van § 3, dus met reactie (γ), en schijnen dus inderdaad koper en kwik reactie (γ) niet te kunnen uitvoeren, althans bij een temperatuur van 28° en lager.

§ 6. Dat het gesplitste salpeterzuur gansch niet oxydeerend kan werken, wordt hier beweerd noch bedoeld [2]). Het schijnt echter, dat bij lage temperatur de hydrogeneerende werking op den voorgrond treedt, evenals bij H_2SO_4 geschiedt.

Evenals de oxydeerende werking van systeem (α) bij een zekere temperatuur intreedt [3]), is dit ook met schema (β) het geval, terwijl die

---

[1]) Waterstof werkt noch bij gewone temp. noch bij 100° in op zuiver salpeterzuur (Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7) **15,** 321 (1898). In het besproken geval echter (verdund salpeterzuur, waarin bovendien een metaal) zal men wellicht aan de grenslaag van zuur en metaal belangrijke locale temp. verhooging hebben.

[2]) $^1/_{10}$-normaal HNO_3 gaf met *Zn* bij 95° C. *NO*.

[3]) Met intreden wordt bedoeld: een intensiteit van eenig belang krijgen. Uiterst geringe oxydatie zal voor (α) bij gewone temperature ook wel bestaan, en wellicht is zij bij ($Zn + 2H/NO_3$) reeds merkbaar.

temperatuur voor (β) gewoonlijk lager zal liggen dan voor (α), doch voor iedere reactie verschillend is.

Ter illustratie diene de volgende proef.

In § 4 werd reeds vermeld, hoe zeer verdund, dus bijna geheel gesplitst, salpeterzuur zonder werking is op ferrosulfaat, bij gewone temperatuur.

De oxydatietemperatuur van ongesplitst salpeterzuur en ferrosulfaat werd op de volgende wijze bestudeerd.

30 ccm van een salpeterzuur, dat 0·23 kg HNO_3 per L. bevatte[1]) werden tot 0^0 afgekoeld en vervolgens gemengd met 10 ccm van een ferro-oplossing, eveneens van 0^0. Geen spoor bruinkleuring volgde. De vloeistof was ook na eenige minuten nog lichtgroen.

Daarop nam men het glas uit den koelbak en plaatste het op de tafel in een kamer van $t = 27^0$.

Bij 20^0 geen bruinkleuring
„ 25^0 „ „
Tusschen 25^0 en 30^0 komt er een bruingele tint.

Dit alles duurde een 15 minuten bij elkaar.

Toen de temperatuur van 30^0 ongeveer 5 minuten gehandhaafd werd, nam de bruinkleuring sneller toe; eindelijk trad een donkerbruine kleur in en daarna volgde ontkleuring, daar alle ferro geoxydeerd was.

De salpeterzuuroplossing bevatte, na de menging met het ferro-zout ongeveer 1 grammolecuul op een derde liter vloeistof. Volgens de tabel van Ostwald is bij deze verdunning ongeveer drie zevende van het aantal moleculen ongesplitst en was er dus bij de zooeven beschreven proef een groote hoeveelheid ongesplitst HNO_3 voorhanden. Nochtans blijkt de langzame oxydatie eerst boven 25^0 waarneembaar te zijn, en de snelle eerst tegen 30^0 in te treden[2]).

§ 7. Waar nu het inzicht gevormd was over het bestaan van twee schema's (α) en (β) bij gewone temperatuur, scheen het mij interessant om schema (α) nader te onderzoeken. Schema (α) toch kan men nagenoeg zuiver verwezenlijken; bij schema (β) zal gewoonlijk (α) ook optreden. Doch zoo men werkt met een sterk verdund zuur, verdwijnen de ongesplitste moleculen nagenoeg geheel en blijft slechts schema (α) over.

---

[1]) Deze concentratie werd als uitgangspunt gekozen, wijl dan de temperatuurvariatie door verdere verdunning uiterst gering is.

[2]) Daar bij de proef met zeer verdund salpeterzuur na vier uur geen spoor oxydatie te bespeuren viel, wordt aangenomen, dat de oxydatie von gesplitst HNO_3 eerst vele graden boven 30^0 merkbaar wordt.

Voor metaal werd zink gekozen en dus zou theoretisch, zoo alle waterstof het salpeterzuur tot ammoniak reduceert, de vergelijking zijn:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

of, zoo men de hypothese von § 5 aanneemt, geschieden de twee volgende inwerkingen:

$$4Zn + 8HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 4H_2$$
$$4H_2 + 2HNO_3 = NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Beide voorstellingen geven dezelfde kwantitatieve betrekkingen.

De inrichting der proeven was de volgende:

Een stukje blank zink[1]) werd bij constante temperatuur $\pm 25^0$ een uur lang in aanraking gelaten met $^1/_{10}$- of $^1/_{20}$-normaal HNO_3 (400 en 500 ccm), onder voortdurend schudden. De eventueel gevormde gasvormige produkten konden slechts ontwijken door een tweemaal omgebogen glazen buis, die uitmondde in een reageerbuis met een waterige oplossing van Mohr'sch zout. Bij geen der proeven was echter eenige gasontwikkeling waar te nemen, noch trad verkleuring op der genoemde ferrooplossing.

Eenige voorproeven leerden, dat, hoe afwisselend de hoeveelheden zink ook mochten zijn, die opgelost werden, en hoe veranderlijk ook de kwantiteit der gevormde NH_3, er echter en vrij constante verhouding bestaat tusschen de hoeveelheden dier stoffen bij een zelfde proef. Dezelfde verhouding bleef bestaan, wanneer het vat (maatkolf van $^1/_2$ L.) geheel of gedeeltelijk met verdund HNO_3 gevuld was, zoodat ook het meer of minder toetreden van lucht tijdens het schudden — hetgeen met een oxydatie van eventueel gevormd NO tot NO_2 begeleid kan gaan — zonder invloed bleek te zijn.

Naar gelang het zink een spiegelend glad of een mat metallisch oppervlak had, varieerden wel de absolute hoeveelheden Zn en NH_3, die in oplossing kwamen, maar de verhouding bleef dezelfde.

De hoeveelheid Zn, die is opgelost, vond men uit het verschil in gewicht van het stukje zink voor en na een proef.

---

[1]) Het gebezigde zink was het chemisch zuivere van den handel; volgens Mylius en Fromm bevat dit $^1/_{1000}$ vreemde metaalen, Pb, Cd en Fe (dit Tijdschr. **17**, 754 (1895), ref.) en is het dus voor dit doel geheel bruikbaar. Voor gelijksoortige proeven werden zooveel mogelijk hoeveelheden gebruikt van gelijk gewicht en gelijk oppervlak.

Het salpeterzuur (S. G. $\pm 1{\cdot}4$) werd door lucht door te voeren vooraf van lagere $N-O$ verbindingen bevrijd; werden deze dus later na de inwerking van het Zn op het $^1/_{10}$- en $^1/_{20}$-Normaal HNO_3 aangetroffen, zoo zijn zij ook produkt van die inwerking.

De NH_3 werd bepaald door destillatie[1]) van het grootste deel (gewoonlijk $^9/_{10}$) der oplossing met $NaOH$ en eenig Na_2S en terugtitratie van de overmaat zuur in den ontvanger.

Bij een aantal proeven is verder door titratie de hoeveelheid vrij zuur bepaald, die aan het eind der proef aanwezig was. Dat men hier niet alleen met HNO_3 te doen heeft, volgt uit een mededeeling van Ostwald[2]) en Ihle[3]) volgens welke uit salpeterzuur door afsplitsing van zuurstof lagere N-O-verbindingen ontstaan, die ten slotte tot de vorming van HNO_3 en HNO_2 aanleiding geven. De hoeveelheid zuur bestaat dus uit salpeterzuur en uit salpeterigzuur. Voor deze titratie behoefde men, bij de keuze van een indicator[4]) geen rekening te houden met de storende werking van hydroxylamin, omdat bij de inwerking van Zn op HNO_3 dit lichaam niet gevormd wordt. Een speciaal daartoe ingesteld qualitatief onderzoek gaf steeds een negatief resultaat; gevolgd werd de methode Lossen[5]). Qualitatief kon salpeterigzuur steeds worden aangetoond; quantitatief is het in een geval door titratie met $KMnO_4$ bepaald. (Het gebezigde $^1/_{10}$- en $^1/_{20}$-N. HNO_3 was N_2O_3 vrij).

Uitkomsten der proeven.

De werking van het verdunde HNO_3 op het zink heeft bij alle proeven één uur geduurd; evenzoo is allijd op dezelfde wijze geschud.

I. $t^0 = 23{\cdot}6^0$.

a. 4·0935 g Zn en 400 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
363 mg	10·9 mg	1 : 33

b. 4·1925 g Zn en 400 ccm $^1/_{20}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
107 mg	3·6 mg	1 : 35

Bij deze proef is menging met lucht gedurende het schudden mogelijk[6]).

II. $t^0 = 26^0$.

a. 4·0853 g Zn en 400 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
435 mg	12·8 mg	1 : 34

b. 3·7305 g Zn en 400 ccm $^1/_{20}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
234 mg	6·4 mg	1 : 36

---

[1]) Bij het uitkoken der NH_3 is puimsteen en geen zink gebezigd om event. vorming van NH_3 uit onveranderde N_2O-verbindingen te voorkomen.

[2]) Allgem. Chem. (2. Ed.) II, **1,** 885.

[3]) Dit Tijdschr. **19,** 588 (1896).

[4]) Sommige NH_3O-zouten gedragen zich tegenover enkele indicatoren als vrij zuur; zie Zeit. Anal. Chem. **30,** 104 (1891), ref.

[5]) Dammer II, **1,** 32.

[6]) Er worden steeds $^1/_2$ L. maatkolven gebezigd.

De hoogere temp. is wellicht een der redenen, dat meer Zn is opgelost dan bij I. a. en b.

III. $t^0 = 25^0$.

a. 4·165 g Zn en 450 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
298 mg	9 mg	1 : 33

Na de inwerking is gevonden:

vrij zuur	340·5 ccm	$^1/_{10}$-N.
gebonden aan Zn	91 „	„
veranderd in NH_3	5·3 „	„
gebonden aan NH_3	5·3 „	„
totaal	442·1 ccm	$^1/_{10}$-N.
Uitgegaan van	450 „	„
Teruggevonden	442·1 „	„
In anderen vorm	7·9 ccm	$^1/_{10}$-N.

d. i. 2 % (1·8).

b. 4·2025 g Zn en 450 ccm $^1/_{20}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
59 mg	1·7 mg	1 : 35

Na de inwerking is gevonden:

vrij zuur	405 ccm	$^1/_{20}$-N.
gebonden aan Zn	36 „	„
veranderd in NH_3	2 „	„
gebonden aan NH_3	2 „	„
totaal	445 ccm	$^1/_{20}$-N.
Uitgegaan van	450 „	„
Teruggevonden	445 „	„
In anderen vorm	5 ccm	$^1/_{20}$-N.

d. i. 1 %.

IV. $t^0 = 25^0$.

a. 4·285 g Zn en 500 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
82·5 mg	2·4 mg	1 : 34

Na de inwerking:

vrij zuur	468·5 ccm	$^1/_{10}$-N.
gebonden aan Zn	25 „	„
veranderd in NH_3	1·4 „	„
gebonden aan NH_3	1·4 „	„
totaal	496·3 ccm	$^1/_{10}$-N.
Uitgegaan van	500 „	„
Teruggevonden	496·3 „	„
In anderen vorm	3·7 ccm	$^1/_{10}$-N.

d. i. 0·7 %.

b. 4·3385 g Zn en 500 ccm $^1/_{20}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
173·5 mg	4·7 mg	1 : 37

Na de inwerking:

vrij zuur	374·0 ccm	$^1/_{20}$-N.
gebonden aan Zn	106·1 „	„
veranderd in NH_3	5·6 „	„
gebonden aan NH_3	5·6 „	„
totaal	491·3 ccm	$^1/_{20}$-N.
Uitgegaan van	500 „	„
Teruggevonden	491·3 „	„
In anderen vorm	8·7 ccm	$^1/_{20}$-N.

d. i. 1·7 %.

Inwerking van de luchtzuurstof op lagere $N—O$-verbindingen tijdens het schudden is hier nagenoeg buitengesloten; de verhouding $Zn : NH_3$ blijft toch dezelfde.

Zink met een mat en met een glanzend oppervlak.

V. $t^0 = 24·5^0$.

a. 3·562 g mat Zink en 450 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
204 mg	5·4 mg	1 : 38

b. 3·366 g glanzend Zink en 450 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3

In de oplossing gevonden:

Zn	NH_3	$NH_3 : Zn$
417·5 mg	10·5 mg	1 : 40

Na de inwerking:		Na de inwerking:	
vrij zuur	373·5 ccm $^1/_{10}$-N.	vrij zuur	299·7 ccm $^1/_{10}$-N.
gebonden aan Zn	62·4 „ „	gebonden aan Zn	128 „ „
veranderd in NH_3	3·2 „ „	veranderd in NH_3	6·2 „ „
gebonden aan NH_3	3·2 „ „	gebonden aan NH_3	6·2 „ „
totaal	442·3 ccm $^1/_{10}$-N.	totaal	440·1 ccm $^1/_{10}$-N.
Uitgegaan van	500 „ „	Uitgegaan van	500 „ „
Teruggevonden	442·3 „ „	Teruggevonden	440·1 „ „
In anderen vorm	7·7 ccm $^1/_{10}$-N.	In anderen vorm	9·9 ccm $^1/_{10}$-N.
d. i. 1·7 %.		d. i. 2·2 %.	

De inwerking van verdund HNO_3 op Zn met een spiegelend glad oppervlak is intensiever dan op mat Zn.

VI. $t^0 = 24^0$.

Bij deze laatste proef is ook de hoeveelheid N_2O_3 bepaald.

2·8985 g + 3·272 g Zn en 500 ccm + 500 ccm $^1/_{10}$-N. HNO_3.

In de oplossing gevonden:

0·176 g + 0·3215 g = 0·4975 g Zn en 13·8 mg NH_3. $NH_3 : Zn = 1 : 36$.

Na de inwerking:

vrij zuur	820·0 ccm $^1/_{10}$-N.
gebonden aan Zn	151·2 „ „
veranderd in NH_3	8·1 „ „
gebonden aan NH_3	8·1 „ „
	988·3 ccm $^1/_{10}$-N.

In anderen vorm 1000 — 988·3 = 11·7 ccm $^1/_{10}$-N., d. i. 1·2 proc. In de oplossing komt verder 94 mg HNO_2 (76 mg N_2O_3) voor, bepaald door titratie met $KMnO_4$; bij de bepaling van het vrije zuur heeft deze omzetting geen invloed, wel komt zij bij het nu volgende in aanmerking.

Als hoofdresultaat kan worden medegedeeld, dat de betrekking $\left(\frac{NH_3}{Zn}\right)$ tusschen het gevormde NH_3 en het opgeloste $Zn \pm {}^1/_{35}$ is, terwijl de vergelijking $\frac{NH_3}{4\,Zn} = \frac{17}{4 \times 65{\cdot}4} = \pm {}^1/_{15}$ a $^1/_{16}$ eischt.

Daarentegen was de hoeveelheid verdwenen vrij zuur vrij wel in overeenstemming met de vergelijking; daarbij gedraagt zich het gevormde HNO_2 bij deze titratie als onveranderd HNO_3, zoodat door een titratie alleen deze omzetting aan de waarneming ontsnappen zou.

Doch is deze uitkomst $\frac{NH_3}{Zn} = \pm {}^1/_{35}$, hoezeer ook bevreemdend, niet bepaald in strijd met onze opvatting van schema (α). De reductie van het salpeterzuur toch gaat niet in één tempo van HNO_3 tot NH_3, doch doorloopt phasen; bijv. HNO_2, NO, N_2 enz. en iedere phase eischt waterstof.

$$4\,H + 2\,HNO_3 = 2\,HNO_2 + 2\,H_2O$$
$$6\,H + 2\,HNO_3 = 2\,NO + 4\,H_2O$$
$$10\,H + 2\,HNO_3 = N_2 + 6\,H_2O$$

Wanneer dus voor een deel van het door de waterstof aangegrepen HNO_3 de reductie niet ten einde toe verloopen is, zal er waterstof — en dus ook zink — verbruikt zijn, die niet als NH_3 wordt teruggevonden; men vindt dus voor $\frac{NH_3}{Zn}$ een kleiner bedrag dan de vergelijking eischt, ook als er een theor. hoeveelheid HNO_3 zou verbruikt worden.

Verder moet men er nog rekening mede houden, dat uit de reductie-produkten van HNO_3 met H_2O of met onveranderd salpeterzuur ook weder terugvorming van HNO_3 of vorming van HNO_2 plaats kan hebben (zie p. 110).

Bijv. volgens de vergelijking $NO + NO_2 + H_2O = 2\,HNO_2$. Inderdaad werd na afloop van iedere proef HNO_2 in de oplossing gevonden; de hoeveelheid werd echter alleen bij VI bepaald) (zie hierboven).

Ook werd in een deel van oplossing VI nog gereageerd op NO, doch met negatief resultaat. Te verwonderen is dit niet, daar deze stof met zuurstof en water in HNO_2 kan overgaan.

Dat hydroxylamine niet ontstond, werd reeds gemeld.

Ten slotte werd een deel der oplossing uitgekookt en het uitgedreven gas opgevangen; per liter vloeistof was de hoeveelheid gas $\pm$ 20 ccm. Het bestond, blijkens de indifferente eigenschappen, waarschijnlijk in hoofdzaak uit stikstof. Het kan echter voor een deel afkomstig zijn van lucht, die nog in het zuur was opgelost; misschien was er wat waterstof bij.

Daar er nu blijkens de proeven behalve ammonia, ook een ander reductieprodukt von HNO_3 ontstond, HNO_2 namelijk, is het natuurlijk dat de verhouding $\frac{NH_3}{Zn}$ kleiner is, dan de onderstelde hydrogenatie-vergelijking aanwijst. Naar mijn meening bewijzen daarom de meegedeelde proeven niets tegen de opvatting, dat het zeer verdunde salpeterzuur, het gesplitste dus, bijna uitsluitend hydrogeneerend met zink reageert, doch is veeleer het geheel der uitkomsten als een bevestiging van dat inzicht te beschouwen [1]).

[1]) De uitkomsten van VI. worden vrij goed saamgevat in de vergelijking:

$$8\,Zn + 20\,HNO_3 = 8\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 2\,HNO_2 + 5\,H_2O + 2\,H_2.$$

De waterstof zou dan nog kleine nevenwerkingen kunnen veroorzaken. Men kan echter aan zulk een vergelijking slechts weinig theoretische waarde hechten.

Buitenzorg (Java), 7. Mei 1899.

The Electrolytic Dissociation of Certain Salts in Methyl and Ethyl Alcohols, as Measured by the Boiling-Point Method.

By

Harry C. Jones.

(With 1 figure in text.)

The two methods which are of general applicability for measuring electrolytic dissociation in aqueous solutions are the conductivity method of Kohlrausch[1]), and the freezing-point method of Beckmann in its more improved forms[2]). There are, in addition, several methods available for determining the concentration of particular kinds of ions, or which can be applied to only a limited number of cases, as the solubility method of Nernst and Noyes[3]).

The two methods which can be used satisfactorily with aqueous solutions are, in turn, of limited applicability when other solvents are employed. The use of the conductivity method as a direct measure of dissociation, is very satisfactory when water is used as a solvent; a difficulty which is encountered with other solvents is that the dissociation in them is not complete at dilutions which come within the range of that method. The value of μ_∞ cannot, therefore, be determined directly, with any degree of accuracy, and some assumption which requires proof, is sometimes made in attempting to ascertain its approximate value. Considerable work has, however, already been done on the conductivity of solutions of electrolytes of different concentrations, in solvents other than water.

We should mention, especially, the work of Fitzpatrick[4]), Paschkow[5]), and Völlmer[6]), on solutions in methyl and ethyl alcohols, of

[1]) Wied. Ann. **26,** 161.

[2]) Jones, This Zeitschr. **11,** 110 und 529; **12,** 623. Loomis, Wied. Ann. **51,** 500; **57,** 495; **60,** 523. Raoult, This Zeitschr. **27,** 617.

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 372; **6,** 241. [4]) Phil. Mag. 1887, 337.

[5]) Über die Leitfähigkeit einiger Salze in Alkohollösungen. Charkow 1892.

[6]) Wied. Ann. **52,** 328.

Zelinsky and Krapiwin[1]) on solutions in methyl alcohol, of Carrara on solutions in methyl alcohol[2]), and in acetone[3]), of Zanninovich-Tessarin[4]) on solutions in formic acid, of Dutoit and Aston[5]) on solutions in ketones and nitriles, of Dutoit and Friderich[6]) on solutions in nitriles, of Schlamp[7]) on solutions in propyl alcohol, of Bouty[8]) on solutions in nitric acid, of Cady[9]) on solutions in liquid ammonia, of St. v. Laszczynski and St. v. Gorski[10]) on solutions in pyridine, of Kahlenberg and Lincoln[11]) on solutions in alcohols, ethereal salts, benzaldehyde, nitrobenzene etc., and of Goodwin and Thompson[12]) on solutions in liquid ammonia.

The freezing-point method can also be applied successfully to only a limited number of solvents. In addition to aqueous solutions, it may be used with solutions in benzene, acetic acid, and other solvents whose freezing-points are not widely removed from the ordinary temperature. But many solvents do not come within its range, because they solidify at a temperature which is too low.

The boiling-point method seems to be the only one available for measuring accurately, the electrolytic dissociation in such solvents, and before this method can be applied, it must be materially improved.

One of the reasons why physical chemistry to day, is chiefly the physical chemistry of aqueous solutions is, doubtless, the greater dissociating action of water. But another cause which is strongly operative, is the lack of a reliable method for measuring, accurately, the amount of dissociation in other solvents. This alone serves to show the importance of determining with care, the degree of dissociations in solvents other than water.

The interest in such work is still further increased by the relation between the dielectric constants of solvents, and their dissociating power, pointed out for the first time in a readily accessible scientific journal by J. J. Thomson[13]).

This fact seems to have been entirely overlooked in most cases, since we find no mention of Thomson's name in this connection, in many of the books and papers which deal with this problem. The same relation was pointed out by Nernst[14]).

---

[1]) This Zeitschr. **21,** 35. [2]) Gazz. chim. ital. **26,** I, 119.
[3]) Gazz. chim. ital. **27,** I, 207. [4]) This Zeitschr. **19,** 250.
[5]) Compt. rend. **125,** 240. [6]) Bull. Soc. Chim. (3) **19,** 321.
[7]) This Zeitschr. **14,** 272. [8]) Compt. rend. **106,** 595.
[9]) Journ. Phys. Chem. **1,** 707. [10]) Zeitschr. elektr. Chem. **4,** 290.
[11]) Journ. Phys. Chem. **3,** 12. [12]) Phys. Review **8,** 38.
[13]) Phil. Mag. **36,** 320. [14]) Göttinger Nachrichten 1893. Diese Zeitschr. **13,** 531.

Whether such a relation holds rigidly, and quantitatively; whether dissociating power is a function of any one physical property of the solvent, can be determined only by a careful study of the dissociation of electrolytes in the different solvents. In order that such work may be done, it is necessary that all of the sources of error in the boiling-point method should be removed, as far as possible.

The best methods that have thus far been devised, for determining the rise in the boiling-point of a solvent, caused by the presence of a dissolved substance, are not free from objections, both theoretical and practical. Some of these, apparently, cannot be eliminated, while others can be overcome, to a greater or less extent.

The boiling-point method is not capable of that degree of accuracy to which the freezing-point method has been developed, for several reasons. Some of these have been clearly pointly out by Hite[1]) The boiling-point method is very sensitive to barometric changes. In this method the vapor escapes quickly from the solution, in which its presence is necessary to establish and maintain the temperature equilibrium.

To these, the following should be added: The difference in temperature between the liquid and surrounding objects, is generally much greater in this method than in the freezing-point method, so that greater precautions are necessary to protect the solution and thermometer from changes in the temperature of external objects. In this method, a part of the comparatively pure solvent is constantly separating from the solution as vapor, and is returned as liquid, at a temperature lower than that of the boiling solution. The amount of this liquid cannot, for given conditions, be determined with the same degree of accuracy as was possible in ascertaining the amount of ice which separated in the freezing solution[2]). It is well-known that the large Beckmann thermometers are much more liable to change, at the comparatively high temperatures to which it is necessary to subject them in this method, than in the freezing-point method, where the temperature of the thermometer is, at no time, very widely removed from the ordinary.

Although the boiling-point method possesses certain inherent points of weakness, yet, a study of all the methods thus far proposed, for carrying out such measurements, will show that in no single case has sufficient precaution been taken to remove all the possible sources of error, and, at the same time, to devise a form of apparatus simple enough to

[1]) Amer. Chem. Journ **17,** 507.

[2]) This Zeitschr. **12,** 624.

be well adapted to general practical use in the laboratory. This conclusion will be confirmed, by an attempt to apply any form thus far suggested, to general use.

The following two points are to be urged against the methods now available, each being capable of producing serious error:

1. In no well-known form of apparatus, thus far described, has sufficient attention been given to the effect of radiation of heat, directly from the bulb of the thermometer, outward upon the colder surrounding objects. Where the apparatus is made entirely of glass, as is true of one of the best forms, judged by the results, proposed by Beckmann[1]), and also of his latest modification[2]), this point applies with special force, since neither the glass, nor its liquid contents, can cut off sufficiently, the long heat-rays. Even when the inner tube is surrounded by a porcelain[3]), or metallic jacket, containing the boiling solvent, there is no guarantee that the walls of this outer vessel are at the same temperature as the thermometer, since the two vessels are separated by a space, through which the air can circulate freely. Much greater still, is this source of error liable to be, when the inner vessel, in which the thermometer is placed, is simply surrounded with a jacket of asbestos; the innermost layer of the asbestos receives heat from the boiling solution within, an also from the flame beneath, so that its temperature must be considerably higher than that of the thermometer itself.

That the effect of radiation cannot safely be disregarded, can be shown experimentally, by allowing the thermometer to come to the point of equilibrium, in a boiling-point apparatus constructed entirely of glass, in a cool, dark, room; then, keeping all other conditions constant, and admitting the sunlight, a change will be noticed on the instrument. Where a method, even though it be a differential one, is thus dependent upon external conditions, it is clear that some precaution must be taken to eliminate this source of uncertainty. On the other hand, Raoult[4]) has shown experimentally, that the effect of radiation is negligible in the freezing-point method, which is just what one would expect, since here the difference in temperature between the thermometer and the surrounding metallic-bath, containing the freezing-mixture, is at most, only a few degrees.

2. An objection which applies to all the practicable forms, with that of Hite[5]) and Sakurai[6]) excepted, is, that the condensed sol-

[1]) This Zeitschr. **8**, 224. [2]) Ibid. **21**, 246.
[3]) Ibid. **15**, 663. [4]) Revue Scientifique (Paris) **2**, 321.
[5]) Amer. Chem. Journ. **17**, 507. [6]) Journ. Chem. Soc. **61**, 987.

vent is returned directly into the boiling liquid, or solution in which the thermometer is immersed. The thermometer can, therefore, never acquire the true temperature of equilibrium between the liquid and vapor phases, but must always come to rest at some point below this. This source of error has, however, been satisfactorily overcome in a form of apparatus devised by Mr. Hite[1]), which is further removed from theoretical objections, and, for low-boiling solvents, has been shown by him to yield better results, than any form thus far devised. It was, however, stated by the Author, that this apparatus "does not work with some heavy, high-boiling liquids, probably on account of the great difference in temperature of the flask and surrounding air", his apparatus not being jacketed on the outside to prevent loss in heat by conduction.

Since this apparatus overcame, so successfully, for the first time, the objection that the cold solvent is returned into the liquid in which the thermometer is placed, before it becomes heated again to the boiling-point, it seemed very desirable that it should be adapted to high- as well as to low-boiling solvents. The plan, at first, was to lengthen the Hite apparatus, jacket it on the outer side with a thick layer of asbestos, to diminish the loss of heat by conduction into the cooler air, and then, to jacket the outer side of the inner glass tube with a cylinder of thin platinum foil, which would be at very nearly the same temperature as the thermometer itself, and would, therefore, reduce the effect of radiation to a minimum. In the apparatus as first constructed, the inner glass tube was partly closed at the bottom, exactly as recommended by Hite, by means of a convex glass stopper, into whose edges notches had been filed, to allow the passage of the vapor into the tube, which would establish the desired equilibrium in, and stir the liquid just around, the bulb of the thermometer. This was found to work very well with low-boiling solvents, but, like the form originally devised by Hite, it would not give satisfactory results with solvents whose boiling-points were above 100°. From some observations of my own, it seems probable that this is due to the fact, that the vapor, under these conditions, cannot enter the inner tube rapidly enough to prevent the liquid around the bulb from becoming superheated.

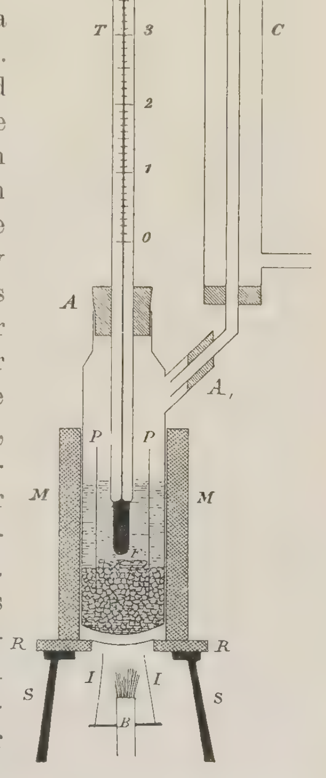
In the course of the work, it occurred to me that it might be possible to abandon entirely the inner, glass tube in the Hite apparatus, using in its place simply the cylinder of platinum foil. This would both reduce the effect of radiation, and prevent the condensed solvent

[1]) Loc. cit.

from coming in contact with the thermometer before it was again reheated. It would, further, give better contact below, between the liquid on the inner and on the outer side of the cylinder, than in the Hite form, and thus diminish the tendency of the solution on the inner side, to become more concentrated than that on the outer. It would, also, allow the vapor to pass much more freely into the solution around the thermometer, and thus tend to prevent it from becoming superheated.

The Apparatus.

The form of apparatus which I finally devised and used, is shown in section in the figure, which is drawn approximately to scale. *A* is a glass tube 18 cm high, and 4 cm in diameter. At the top it is drawn out to a diameter of about $2^3/_4$ cm, and ground to receive a ground-glass stopper. This tube is filled to a depth of from 3 to 4 cm with glass beads. ***P*** is a cylinder of platinum, 8 cm high, and $2^1/_2$ cm in width, made by rolling up a piece of platinum foil, and fastening it in position by wrapping it near the top and bottom with platinum wire. It would be still better if the edges of the cylinder were closed tightly by welding, so that none of the liquid could pass through from one side to the other. A cylinder of some other metal, such as copper, zinc, or silver, could be employed in many cases, where they would not be acted upon by the solvent, or the solution, but platinum is to be preferred, because of its greater resisting-power to the action of such agents. Into the cylinder *P*, some pieces of platinum foil are thrown. These are made by cutting foil into pieces about $^3/_4$ cm square, bending the corners alternately up and down, to prevent them from lying too closely upon one another, and serrating the edges with scissors, to give a greater number of points from which the boiling can take place. The bulb of the thermometer is thus entirely surrounded by metal at very nearly its own temperature, except directly above. It was at first thought desirable to protect the bulb also from radiation



upwards, by forcing the thermometer through a hole cut in a circular sheet of platinum foil, which would then remain attached to the thermometer stem, and suspended just above the platinum cylinder *P*. But, in consideration of the comparatively small angle through which such radiation can take place, it was thought to be, under the conditions, a superfluous refinement. A condenser, *C*, about 40 cm in length, isattached to the tube A_1, which is 2 or $2^1/_4$ cm in diameter, by means of a cork. When it is desired to protect the solvent from the moisture in the air, the top of the condenser-tube should be provided with a tube containing calcium chloride, or phosphorus pentoxide. During an experiment the vessel, *A*, is closed above by a cork, through which the Beckmann thermometer, *T*, passes. *M*, is a jacket of asbestos, 12 cm high, and $1^1/_2$ cm thick, over the top of which the rate of boiling can be observed very satisfactorily. It is constructed by bending a thin board of asbestos tightly around the tube *A*, and fixing it in place by means of copper wire. Thick asbestos paper is then wound around this, until the desired thicknes is reached. The apparatus is supported on a small iron tripod, *S*, 8 cm in diameter, on which rests an asbestos ring, *R*, about 9 cm in external diameter. A circular hole is cut in the center of this ring, about $3^1/_2$ cm in diameter, and over this is placed a piece of fine, copper gauze. The source of heat is a Bunsen burner, *B*, surrounded by an ordinary metallic cone, *I*, to protect the small flame from the effect of air currents. The glass vessel, *A*, is shoved down until it comes in contact with the wire gauze. Under these conditions, a very small flame suffices, when low-boiling solvents are employed, and not a large flame is required when a solvent like aniline is used.

Carrying Out a Determination.

The glass beads are poured into the glass cylinder, the platinum cylinder inserted, and pressed down into the beads, to a distance of from $^1/_2$ to 1 cm. The platinum plates are then introduced into the platinum cylinder, the end of the tube A_1 closed with a cork, and the ground-glass stopper inserted into *A*. The apparatus is then set in a small beaker-glass, and weighed. The solvent is then introduced, and the whole reweighed. Great care must be taken that not enough solvent is employed, to boil over from one side of the platinum cylinder to the other. In case a laboratory is not provided with a balance capable of weighing accurately 200 or 300 grams, the solvent must be weighed directly, and then poured into the apparatus. This, for low-boiling solvents, is necessarily less accurate than the above described

method of procedure. After the solvent is weighed, the glass stopper is removed, and the thermometer, fitted tightly into a cork, is placed in position, as shown in the drawing. The apparatus is then placed upon the stand, in the mantle of asbestos, the cork removed from *A*, and the condenser attached. Heat is then applied, and the solvent boiled. The size of the flame must be so regulated by means of a screw pinch-cock, that the boiling is quite vigorous, but not so violent as to be of an irregular or explosive character. A quiet, but very active boiling, is absolutely essential to the success of the experiment. The time required to establish the true temperature of equilibrium between the pure liquid solvent and its vapor, is very much greater than in the case of a solution. This is strictly analogous to what is observed with the freezing-point method. Here the time necessary to establish the temperature of equilibrium, between the solid and liquid phases of the pure solvent, is always much greater than for a solution. Before taking a reading on the Beckmann thermometer, it is always necessary to give it a few sharp taps with a lead pencil, and, indeed, this should be done occasionally while the mercury is rising, and especially when it is near the point of equilibrium. The use of an electric hammer to accomplish this object, is an unnecessary complication. A small hand-lens. magnifying a half-dozen times, is quite sufficient to use in making the readings. It is always best to redetermine the boiling-point of the solvent. After this point has been settled, a tube containing the substance whose molecular weight it is desired to determine, is weighed, and its contents poured into the solvent, directly through the tube *A*, when the solvent has ceased to boil. The tube is then reweighed, and the amount of substance introduced, thus ascertained. The boiling-point of the solution is then determined.

All the forms of apparatus thus far devised, are somewhat affected by the size of the flame used, provided, always, that the flame is large enough to produce rapid, and not large enough to produce explosive boiling. This is probably due to the corresponding change in rate, at which the condensed solvent is returned to the boiling liquid. If this be the true explanation, then that form of apparatus which prevents the condensed solvent from coming in contact with the thermometer, until it has been reheated, should be least affected by the size of flame used, and such is the fact. The apparatus of Hite, while not quite independent of the rate at which heat is added, is, yet, far less affected by a change in the size of the flame, than any other form. The same point applies to the apparatus here described.

The barometric height was noted on a very fine barometer, just before the boiling-point of the solvent was read, and again, just previous to reading the boiling-point of the solution. The time between these two readings is short, and the change in the barometric height, during this, period is usually slight; yet, whenever there was a change in the barometer, as great as 0·05 mm, a corresponding correction was introduced into the results.

The apparatus was first tested, by applying it to the determination of the molecular weights of some well known substances, in solvents whose boiling-points differed widely from one another[1]). The results show, that the simpler apparatus here descriped, is capable of yielding as good results for low-boiling solvents, as the form devised by Hite, and at least as satisfactory for high-boiling, as the best form devised by Beckmann, which is far more complex.

The objection of comparative complexity holds also with respect to the apparatus of Sakurai[2]), with which its Inventor was able to obtain fairly satisfactory results. But since its application involves the subsequent analysis of each solution used, it can plainly never come into general laboratory practice, now that we have methods which are so much simpler and more direct.

The apparatus recently described by Beckmann[3]), to whom we are as much indebted for the experimental development of the boiling-point method, as we are to Raoult for its theoretical, is much simpler than some of the forms which he proposed at an earlier date. The vapor-jacket is abandoned for one of hot air, which is heated directly by the flame below, and is therefore not at the same temperature as the solution which it surrounds. The Author, naturally, gives preference to the form in which the boilling liquid is surrounded by its own vapor at the boiling temperature.

Of the various forms of vapor jackets which have been devised, none of them seem to be entirely satisfactory. The first used was constructed of glass[4]); then this was abandoned in favor of metal, and this in turn by Beckmann, for porcelain[5]). Recently, objections have been raised by Fuchs[6]) to the porcelain jacket. He has abandoned it, in favor of metal[7]).

[1]) Amer. Chem. Journ. **19,** 481. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit. [5]) This Zeitschr. **15,** 662. [6]) Ibid. **22,** 72.

[7]) It is impossible to judge of the relative merits of the apparatus described by Fuchs, since his paper is not accompanied by the experimental data necessary to test its value. But from its comparative complexity, it seems quite safe to predict that it will never find general application in the laboratory.

When a metallic cylinder, such as I have described, is used by placing it within the boiling liquid itself, and metal is also placed beneath the bulb of the thermometer, at the same, or very nearly the same temperature as the bulb, (which is the only safe method of preventing error from radiation), the use of either a vapor — or an air — jacket is entirely superfluous. Under these conditions, a thick roll of asbestos paper, which can be made in ten minutes, and will last for months, answers every purpose.

The apparatus described by Landsberger[1]) gave, in his hands, very satisfactory results, but here again, the affect of radiation does not seem to have been properly guarded against. And, further, since the solution is constantly becoming more dilute, due to the condensation of the vapor of the solvent, it would seem that the readings must be made rapidly, or a falling thermometer would have to be read.

The advantages claimed for the apparatus here described are:

1. It reduces the effect of radiation to a minimum.

2. It prevents the cold solvent from coming in contact with the thermometer, until it has been reheated.

3. It renders entirely unnecessary the use of a vapor-mantle on the outside of the boiling liquid, a simple jacket of asbestos, under these conditions, answering every purpose.

4. It is simpler, more easily constructed, and less difficult to manipulate, than many of the best forms thus far proposed.

5. It seems to meet the theoretical obligations of the method more nearly than other forms, diminishing sources of error inherent in them.

The first preliminary application of the method described above, to the problem of measuring electrolytic dissociation, was made by myself and S. H. King[2]). The results which we obtained for potassium iodide, in ethyl alcohol, the only compound which was studied accurately, are given below.

Solvent, Alcohol. Molecular rise in 100 grams, 11·5°.

Potassium iodide, molecular weight 166.

Grams solvent	Grams potassium iodide	Grams iodide to 100 grams solvent	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation Per cent.
53·553	1·6470	3·076	0·271°	14·625	27·2
56·234	1·2945	2·302	0·200	14·419	25·4
54·533	1·080	1·9804	0·172	14·417	25·4
58·572	1·389	2·371	0·208	14·566	26·7
58·900	1·060	1·800	0·158	14·576	26·7

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 458. [2]) Amer. Chem. Journ. **19,** 753.

Since this preliminary work was carried out, I have been engaged for about a year on the study of the dissociation of salts in methyl and ethyl alcohols, by the improved boiling-point method. The object of this paper is to describe the work which has been done, and to record the results which have been obtained.

Dissociation in Methyl Alcohol.

Methyl and ethyl alcohols were chosen, at first, since they have comparatively high dielectric constants, can be easily obtained in a high degree of purity, boil at a comparatively low temperature, and are fairly good solvents. In methyl alcohol the following salts were studied; potassium iodide, sodium iodide, ammonium iodide, potassium bromide, sodium bromide, ammonium bromide, potassium acetate, sodium acetate and calcium nitrate. All of the salts were either prepared and purified by myself, or the purest products which could be purchased were purified by the methods best adapted to each case, and the purity ascertained by analysis. The methyl alcohol used, was obtained from a fine preparation, which was entirely free from acetone. The alcohol was treated with copper sulphate, from which four molecules of water had been driven off, and allowed to stand for several days. The alcohol and sulphate were repeatedly shaken together to secure better contact. The alcohol was then distilled from the sulphate, the first portion which distilled over being discarded. The portion collected and used had a perfectly constant boiling-point, and its properties showed it to be pure methyl alcohol. During the distillation, the alcohol was protected from the moisture in the air, by a suitable arrangement of tubes containing calcium chloride. As far as possible, the alcohol was protected from the air while being transferred from the containing vessel into the boiling vessel. A tube containing calcium chloride, was fitted into the top of the condenser of the boiling point-apparatus.

Determination of the Boiling-point constant of Methyl Alkohol.

Before the amount of dissociation of electrolytes in methyl alcohol could be measured, the constant for this solvent must be determined more accurately. On examining the boiling-point work which had been done to determine the molecular weights of substances dissolved in methyl alcohol, I found that the value 8·5 had been used[1]), but this seems to be founded on very poor experimental evidence. Biltz[2]), in

[1]) Beckmann and Stock, This Zeitschr. **17,** 117.

[2]) Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, S. 133.

his admirable book, "Praxis der Molekelgewichtsbestimmung" gives 8·8 as the constant for methyl alcohol.

It is possible to calculate the value of this constant from the van't Hoff formula[1]):

$$K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$$

in which T is the absolute temperature at which the solvent boils, and W, the latent heat of vaporisation of the solvent; but the latter value does not seem to have been accurately determined in this case. The constant must, therefore, be determined experimentally. For this purpose, substance must be chosen, which would be neither dissociated nor polymerised by methyl alcohol.

I was guided in my choice of compounds for determining the boiling-point constant of methyl alcohol, by two considerations. First, select those substances which belong to the so-called organic indifferent compounds, which are not dissociated by any known solvent, including the strongest dissociants. But some of these substances are polymerised in certain solvents, as shown by the attempts which have been made to determine their molecular weights in various solvents. The molecular weight determinations in ethyl alcohol, were then examined, and those compounds which gave most nearly the normal values were noted. Since these substances were not polymerised in ethyl alcohol, it seemed very probable that they would not undergo polymerisation in methyl alcohol.

Acetamide and acetanilid were found by Hite[2]), to give excellent results in methyl alcohol. The differences between the molecular weights found, and those calculated for the simplest formula, being scarcely greater, in most cases, than the experimental errors. Diphenylamine and triphenylmethane seemed to be substances which would not be acted upon chemically by methyl alcohol, and it would therefore be of interest to determine the value of the constant by means of these compounds, and then compare the value found with that obtained with the substance first mentioned. For the carefully prepared and purified acetanilid, acetamide, and triphenylmethane, I am indebted to Mr. C. E. Caspari, and for a beautiful preparation of diphenylamine I am indebted to Mr. G. W. Russel, advanced students working in this laboratory. The results which were obtained with these four compounds, are given in the following tables. The constant is calculated from the well known boiling-point equation:

[1]) van't Hoff, This Zeitschr. **1,** 497.

[2]) Amer. Chem. Journ. **17,** 515—516.

$$M = \frac{Kg}{\Delta G} \text{ in which,}$$

M is the molecular weight of the substance dissolved in the solvent;
g is the number of grams of substance used;
G is the number of grams of solvent used;
Δ is the rise in boiling-point observed;
K is the constant for the solvent.

Solving the above equation for K, we have:

$$K = \frac{MG\Delta}{g}.$$

Acetanilid in methyl alcohol ($C_8H_9NO = 135{\cdot}1$).

Grams methyl alcohol	Grams Acetanilid	Rise in boiling-point	Constant
54·558	1·4327	0·164°	844
54·050	1·4252	0·164	843
53·815	1·3882	0·158	828
55·274	1·6822	0·188	835
53·015	1·9168	0·224	837
54·842	1·9677	0·228	858
		Average	= 841

Acetamid in methyl alcohol ($C_2H_5NO = 59$).

Grams methyl alcohol	Grams Acetamid	Rise in boiling-point	Constant
56·238	1·4035	0·356°	841
55·337	1·8956	0·491	846
		Average	= 842

Diphenylamine in methyl alcohol ($C_{12}H_{11}N = 169{\cdot}1$).

Grams methyl alcohol	Grams Diphenylamine	Rise in boiling-point	Constant
55·638	1·8336	0·163°	836
55·256	1·8014	0·161	835
56·117	1·6245	0·145	847
54·308	1·4120	0·130	845
		Average	= 841

Triphenylmethane in methyl alcohol ($C_{19}H_{16} = 244{\cdot}3$).

Grams methyl alcohol	Grams Triphenylmethane	Rise in boiling-point	Constant
56·445	1·0083	0·062°	847
54·196	1·5610	0·098	830
		Average	= 839

The results obtained with triphenylmethane are less reliable than with the other three compounds. The large molecular weight of the compound, and, consequently, the small rise in the boiling-point, which was the quantity measured, increase, relatively, the experimental error. In the second determination with triphenylmethane, I was not quite certain but that a small quantity of the compound remained undissolved, whence the low value for the constant in this case. The mean of the average values for the four substances is 841. We will, therefore, take the constant for methyl alcohol to be 840, or in terms of the units usually employed 8·4.

Results in methyl alcohol.

The salts, after purification, were dried in an air bath to constant weight, the temperature employed being as high as could be used with safety, for the various compounds. When all the water had been removed, the substance was, in every case, transferred, while hot, to a desiccator, which contained calcium chloride or phosphorus pentoxide. After heating, the iodides and bromides were tested, in every case, for iodates and bromates.

The concentrations for any given substance, do not vary greatly. It would he better if a wide range of concentrations could be employed, but this is impossible under the conditions. It is impossible to use very dilute solutions, as has already been done with the freezing-point method[1]), because the rise in boiling-point for a given concentration is, in general, much less than the lowering of the freezing-point, and, further, it is absolutely impossible to measure the rise in boiling-point with anything like the same degree of accuracy as the lowering of freezing-point can be measured, for reasons already pointed out in this paper. On the other hand, very concentrated solutions could not be employed in most cases, since the salts used are not extremely soluble in the alcohol, and in addition, it is well known that the laws to which the osmotic pressure of solutions conform, do not hold in very concentrated solutions.

The solutions chosen for this work were as dilute as could be worked with satisfactorily, i. e. such as would give a rise in the boiling-point, which was large enough to measure without very large experimental error. The aim is to determine by the boiling-point method, the dissociation of some solution, as accurately as possible. Knowing the dissociation of one solution of a salt in the methyl alcohol, the

[1]) This Zeitschr. **11,** 110 and 529; **12,** 623.

value of μ_∞ for the salt in this solvent, can be easily determined from the conductivity measurements. The degree of dissociation (α), is calculated from conductivity measurements, as followes:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

if the α, for any given dilution, is ascertained by the boiling-point method, we have only to determine the μ_v for that dilution, in order to calculate the value of μ_∞ for the compound in the solvent in question:

$$\mu_\infty = \frac{\mu_v}{\alpha}$$

It would be more accurate to determine the values of α for two, or three dilutions, by the boiling-point method, and the values of μ_v for these dilutions, by the conductivity method, and then calculate μ_∞ from the results for the several dilutions, to see that they give the same value.

Having obtained the value of μ_∞ for any compound in any solvent, the conductivity method can then be used to measure the dissociation of the compound in that solvent, at any dilution which does not lie beyond the range of the conductivity method. To find the dissociation at any dilution (α), it would then be necessary only to measure the molecular conductivity (μ_v), at that dilution.

The above deduction is, of course, based upon the assumption that the temperature coefficient of dissociation is negligible; the boiling-point determinations being made at the boiling-point of the solvent, while the conductivity measurements are made best at a temperature of about 25°, and certainly not higher than this, when methyl alcohol is used as the solvent. But the results of the measurements of dissociation by the freezing-point method, made by Jones, for a number of acids, bases, and salts[1]), agree so nearly with the dissociation of the same dilutions of the same compounds in water, as determined by conductivity, that the temperature coefficient of dissociation cannot be large. The freezing-point measurements were made, in this case, at a temperature which is a little below zero, while the conductivity measurements were made at 18° or 25°, and the two sets of values agree with one another, to within comparatively narrow limits, in most of the comparisons made. If, in methyl alcohol, the conductivity measurements were made at 25°, and the boiling-point determinations are necessarily carried out at a temperature which is only very slightly above the boiling-point of the alcohol, the dissociation of an electrolyte in this

[1]) This Zeitschr. **11**, 548; **12**, 639. Phil. Mag. **36**, 465.

solvent could not change very greatly between these temperatures. The assumption made above, could not, therefore, introduce any very serious source of error.

The results which I have obtained with methyl alcohol as solvent, are given in the following tables. Where two series of measurements were made with the same compound, the samples used in the two cases were taken from entirely different preparations, and were purified separately. The first column contains the number of grams of solvent used; the second the number of grams of salt; the third, the concentration in terms of gram-molecular normal; obtained by dividing the number of grams of the salt in one hundred grams of the solvent, by the molecular weight of the salt; the fourth gives the observed rise in the boiling-point, corrected in every case for any change which may have taken place in the height of the barometer; the fifth the molecular rise, is the quotient of the fourth divided by the third, and the last column gives the dissociation found, in percentage, obtained by dividing the molecular rise by the boiling-point constant of the solvent (8·4), and subtracting one from the quotient, if the electrolyte dissociates into two ions; or by subtracting one from the quotient, if the electrolyte dissociates into three ions, as in the case of calcium nitrate, and dividing the remainder by two.

The molecular rise divided by the constant for the solvent, gives a value which has generally come to be known as the „van't Hoff coefficient i". The dissociation (α), of binary electrolytes, is obtained from the expression: $\alpha = i - 1$.

The dissociation of ternary electrolytes from:

$$\alpha = \frac{i-1}{2}.$$

The dissociation is calculated from the rise in boiling-point, by exactly the same method as from lowering of the freezing-point[1]).

Potassium iodide in methyl alcohol ($KI = 166$).

First series.

Grams methyl alcohol	Grams Potassium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
54·815	1·0000	0·01099	0·140°	12·74	51·7%
55·805	1·4417	0·01556	0·193	12·40	47·6
54·693	1·6222	0·01787	0·224	12·54	49·3
56·926	1·5134	0·01602	0·202	12·61	50·1
57·130	1·8000	0·01898	0·240	12·65	50·6
56·238	1·5109	0·01618	0·205	12·67	50·8

[1]) This Zeitschr. **11,** 535.

Second series.

Grams methyl alcohol	Grams potassium iodide	Concentratiion molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
55·851	0·8958	0·009660	0·120°	12·42	47·9%
56·130	0·9270	0·009949	0·126	12·66	50·7
55·970	0·9983	0·01740	0·135	12·57	49·7
58·146	1·0253	0·01062	0·134	12·62	50·2
57·716	0·9446	0·009859	0·123	12·48	48·6

Sodium iodide in methyl alcohol (NaI = 149·9).

First series

Grams methyl alcohol	Grams sodium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·716	1·4571	0·01714	0·235°	13·71	63·2%
57·812	2·0824	0·02403	0·326	13·57	61·5
58·803	2·1777	0·02471	0·337	13·64	62·4
57·656	2·1195	0·02452	0·335	13·66	62·6
56·421	2·8222	0·03337	0·459	13·75	63·7

Second series.

57·694	0·7415	0·00857	0·115	13·42	59·8
55·588	0·8790	0·01055	0·141	13·36	59·0
57·215	0·9712	0·01132	0·153	13·52	60·9
55·860	0·9640	0·01151	0·156	13·55	61·3
55·916	0·8158	0·009733	0·132	13·56	61·4

Ammonium iodide in methyl alcohol (NH_4I = 144·9).

Grams methyl alcohol	Grams ammonium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
53·527	1·1410	0·01471	0·183°	12·44	48·1%
56·320	1·0449	0·01280	0·162	12·66	50·7
54·770	1·2587	0·01586	0·196	12·37	47·3
53·718	1·3458	0·01729	0·218	12·61	50·1
56·034	1·5090	0·01859	0·227	12·21	45·4

Potassium bromide in methyl alcohol (KBr = 119·1).

Grams methyl alcohol	Grams potassium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·648	0·6400	0·009486	0·119°	12·54	49·3%
55·559	0·7756	0·01172	0·146	12·46	48·3
56·915	0·7987	0·01178	0·149	12·65	50·6
54·698	0·8765	0·01345	0·170	12·64	50·5
58·510	0·8595	0·01233	0·156	12·65	50·6
56·970	0·9141	0·01347	0·170	12·62	50·2

Sodium bromide in methyl alcohol ($NaBr$ = 103).

Grams methyl alcohol	Grams sodium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
55·000	1·1138	0·01966	0·260°	13·22	57·3%
55·054	0·9776	0·01724	0·230	13·34	58·8
56·780	1·3050	0·02231	0·294	13·18	56·9
55·474	1·3280	0·02324	0·310	13·34	58·8
55·040	1·1732	0·02069	0·274	13·24	57·6
55·896	1·3202	0·02293	0·304	13·26	57·9

Ammonium bromide in methyl alcohol (NH_4Br = 98).

Grams methyl alcohol	Grams ammonium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·067	1·1448	0·02083	0·260°	12·48	48·6%
54·617	1·4111	0·02636	0·329	12·48	48·6
53·663	1·2600	0·02396	0·296	12·36	47·1
56·236	1·2744	0·02312	0·288	12·46	48·3
56·538	1·3271	0·02395	0·290	12·44	48·1
55·156	1·2034	0·02226	0·274	12·31	46·5
55·758	1·1899	0·02176	0·270	12·41	47·7

Potassium acetate in methyl alcohol (CH_3COOK = 98·2).

Grams methyl alcohol	Grams potassium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
55·640	0·5551	0·01016	0·117°	11·52	37·1%
56·203	0·5782	0·01048	0·119	11·35	34·1
55·430	0·6180	0·01135	0·132	11·63	38·4
54·950	0·7389	0·01369	0·159	11·61	38·2
55·443	0·7692	0·01413	0·164	11·61	38·2
55·608	0·8404	0·01539	0·179	11·63	38·4

Sodium acetate in methyl alcohol (CH_3COONa = 82·1).

First series.

Grams methyl alcohol	Grams sodium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·728	0·9793	0·02103	0·240°	11·41	35·8%
55·949	0·9093	0·0198	0·226	11·41	35·8
55·925	0·9889	0·02154	0·246	11·42	36·0
59·267	1·1103	0·02282	0·262	11·48	36·7

Second series.

Grams methyl alcohol	Grams sodium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
55·548	0·8123	0·01781	0·206	11·56	37·6
54·267	0·7563	0·01698	0·194	11·43	36·1
54·732	1·0108	0·02228	0·257	11·54	37·4
57·103	0·9038	0·01928	0·221	11·46	36·4
56·176	0·9069	0·01966	0·228	11·60	38·1

Calcium nitrate in methyl alcohol ($Ca(NO_3)_2 = 164{\cdot}1$).

Grams methyl alcohol	Grams calcium nitrate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
58·860	1·1487	0·01231	0·134°	10·89	14·8%
54·935	1·3612	0·01510	0·161	10·60	13·1
55·373	1·3154	0·01447	0·157	10·85	14·6
55·220	1·0974	0·01211	0·130	10·73	13·8
54·186	1·1200	0·01260	0·134	10·64	13·3
55·704	1·3063	0·01429	0·156	10·92	15·0
55·378	1·3665	0·01504	0·163	10·84	14·5

Discusion of results in methyl alcohol.

Potassium and ammonium iodides are dissociated to about the same extent by methyl alcohol. Sodium iodide shows a considerable greater dissociation in this solvent. Zelinsky and Krapiwin[1]) found that potassium and ammonium iodides have very nearly the same molecular conductivity in methyl alcohol, from dilutions ranging from 16 to 1024 litres; the ammonium iodide giving slightly greater conductivity throughout.

Similarly, potassium and ammonium bromides are dissociated to about the same extent, while sodium bromide shows greater dissociation. From the work of Zelinsky and Krapiwin, ammonium bromide has a slightly greater conductivity than potassium bromide, but the difference from 16 to 1024 litres is small in every case. These investigators, unfortunately, have not studied either sodium bromide or iodide.

It is impossible to determine, from the work of Zelinsky and Krapiwin, what is the amount of the dissociation of these salts in methyl alcohol, for the reason already pointed out at the beginning of this paper, i. e. the impossibility of determining the value of μ_∞ for a salt in this solvent, by direct application of the conductivity method.

If, however, we take the value which I have found by the boiling-point method, for the dissociation at any dilution, and the value of μ_v for that dilution, we can easily calculate the value of μ_∞ for the compound in the solvent in question. We can then use this value of μ_∞, for calculating the dissociation from the conductivity, at any other dilution.

We could calculate the value of μ_∞ for a compound in methyl alcohol, if we knew the relative velocity of its ions in water, and in methyl alcohol, but this has not yet been worked out with sufficient accuracy to enable the calculation to be made. The method just described is, then, the only reliable one at disposal, at present, for deter-

[1]) This Zeitschr. **21,** 38—40.

mining $\mu\infty$ in any solvent other than water, where it can be determined directly (and possibly in liquid ammonia).

Potassium and sodium acetates are dissociated to about the same extent by methyl alcohol, but the dissociation in much less than in the case of the halogen salts of these bases. The work of Völlmer[1]), on the conductivity of solutions of potassium and sodium acetates in methyl alcohol, shows that these substances have a much lower conductivity than the corresponding halogen compounds.

The dissociation of calcium nitrate in methyl alcohol, is much less than the other salts studied.

A remarkable fact was brought out by Zelinsky and Krapiwin[2]), in connection with the work on the conductivity of salts in methyl alcohol. Since the fact referred to bears directly on the question, as to the relation between the dielectric constants of solvent and their dissociating power, it should be referred to here. Water has a higher dielectric constant than methyl alcohol, the two standing about in the relation of 78 to 32·6. Yet the compounds, potassium bromide, ammonium bromide, potassium iodide, and ammonium iodide, all of which showed far greater conductivity in pure water than in pure methyl alcohol, showed considerably greater conductivity in pure methyl alcohol, than in a mixture of 50°/₀ methyl alcohol and 50°/₀ water. Notwithstanding the far greater dissociating power of the water, when alone, it diminishes the conductivity from 25°/₀ to 30°/₀, when 5°/₀ of water is present, and the dilution of the solution is as great as a thousand litres. The meaning of this abnormal and unexpected behavior on the part of water, is yet to be found out. It is all the more surprising, in consideration of the fact that mixtures of water and ethyl alcohol behave as would be expected; the conductivity of electrolytes in mixtures of water and ethyl alcohol, being greater than in pure ethyl alcohol, as the work of Wakeman[3]) has shown.

The dielectric constant of mixtures of methyl alcohol and water, should be determined to see whether this constant for the mixture is less than for the pure methyl alcohol, as would be expected from the conductivity results in such mixtures and work will be done on this problem in the near future.

Results in ethyl alcohol.

The ethyl alkohol used, was prepared by treating the commercial alcohol with a large amount of lime, and allowing the two to stand in

[1]) Wied. Ann. **52**, 348. [2]) Loc. cit. p. 49. [3]) This Zeitschr. **11**, 49.

contact for several days, with repeated shaking. The alcohol was then distilled from the lime, into a tightly closed bottle, which contained a large amount of copper sulphate, from which four molecules of water had been driven off. These were allowed to remain in contact with one another for several weeks, before the alcohol was used; the flask being vigorously shaken each day.

The purification of the compounds used, has already be referred to. The method of tabulating the results, and calculating the dissociation, is the same as described for methyl alcohol. The boiling-point constant for ethyl alcohol is taken as 11·5, in accordance with the best work of Beckmann and of Hite.

Potassium iodide in ethyl alcohol ($KI = 166$).

First series.

Grams ethyl alcohol	Grams potassium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
58·206	0·7321	0·00757	0·109°	14·39	25·1%
59·100	1·1661	0·01186	0·171	14·40	25·2
58·333	1·2449	0·01286	0·187	14·54	26·4
55·456	1·2720	0·01382	0·200	14·47	25·8
53·932	1·0312	0·01152	0·166	14·41	25·3

Second series.

Grams ethyl alcohol	Grams potassium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
57·084	0·9035	0·009535	0·139	14·57	26·7
55·647	1·1170	0·01209	0·176	14·56	26·6
55·789	1·2990	0·01403	0·203	14·47	25·8
58·070	1·2846	0·01333	0·194	14·55	26·5
58·750	0·9415	0·009654	0·140	14·50	26·1

Sodium iodide in ethyl alcohol ($NaI = 149{\cdot}9$).

First series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
57·431	1·1142	0·01294	0·195°	15·07	31·0%
55·647	0·9910	0·01188	0·182	15·32	33·2
54·923	1·6600	0·02016	0·309	15·33	33·3
54·840	1·1790	0·01434	0·220	15·34	33·4
58·070	1·3785	0·01583	0·239	15·10	31·3

Second series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium iodide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·435	0·9475	0·01120	0·170	15·18	32·0
58·123	1·2690	0·01456	0·223	15·31	33·1
57·429	0·8456	0·009823	0·150	15·27	32·8
57·384	0·8503	0·009885	0·151	15·28	32·9
57·952	0·7438	0·008562	0·130	15·18	32·0
56·689	1·1879	0·01398	0·212	15·16	31·8

Sodium bromide in ethyl alcohol ($NaBr$ = 103).

First series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
58·283	0·3471	0·005782	0·084°	14·53	26·3%
55·408	0·3925	0·006877	0·100	14·54	26·4
56·412	0·3497	0·006018	0·087	14·46	25·7
55·387	0·3914	0·00686	0·100	14·51	26·2
56·464	0·3530	0·00607	0·089	14·66	27·5
55·670	0·3778	0·006589	0·096	14·57	26·7

Second series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·343	0·3999	0·006891	0·100	14·51	26·2
56·247	0·3696	0·006379	0·093	14·58	26·8
54·840	0·3442	0·006094	0·088	14·44	25·9
55·022	0·276	0·004870	0·071	14·58	26·8
55·040	0·378	0·006668	0·097	14·55	26·5

Ammonium bromide in ethyl alcohol (NH_4Br = 98).

Grams ethyl alcohol	Grams ammonium bromide	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
55·500	1·1440	0·02103	0·291°	13·84	20·3%
56·134	1·1486	0·02088	0·290	13·89	20·8
55·177	1·3164	0·02434	0·337	13·85	20·4
55·158	1·2825	0·02373	0·332	13·99	21·7
53·794	0·8048	0·01527	0·213	13·95	21·3
53·323	0·9023	0·01727	0·237	13·72	19·3
56·428	1·2399	0·02242	0·310	13·83	20·2

Potassium acetate in ethyl alcohol (CH_3COOK = 98·2).

First series.

Grams ethyl alcohol	Grams potassium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
54·747	0·4968	0·00924	0·121°	13·10	13·9%
54·472	0·3180	0·005945	0·079	13·29	15·6
57·102	0·8970	0·016	0·209	13·06	13·6
57·812	0·3427	0·006036	0·080	13·25	15·2
57·428	0·6550	0·01161	0·157	13·52	17·6

Second series.

Grams ethyl alcohol	Grams potassium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
58·373	0·7773	0·01356	0·178	13·13	14·2
59·390	0·6074	0·01041	0·138	13·26	15·3
57·274	0·8453	0·01503	0·199	13·24	15·1
57·665	0·6949	0·01227	0·161	13·12	14·1
55·946	0·8302	0·01511	0·200	13·24	15·1

Sodium acetate in ethyl alcohol ($CH_3COONa = 82{\cdot}1$).

First series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·618	0·5653	0·01216	0·159°	13·08	13·7%
56·562	0·6001	0·01292	0·168	13·00	13·0
59·330	0·5783	0·01187	0·157	13·23	15·0
55·546	0·6083	0·01334	0·174	13·04	13·4
59·685	0·7201	0·01469	0·191	13·00	13·0
58·310	0·7008	0·01464	0·193	13·18	14·6
56·882	0·5325	0·01140	0·150	13·16	14·4

Second series.

Grams ethyl alcohol	Grams sodium acetate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
58·475	0·5278	0·01099	0·143	13·01	13·1
56·358	0·6670	0·01441	0·189	13·12	14·1
57·222	0·5884	0·01252	0·165	13·18	14·6
56·394	0·6080	0·01313	0·173	13·18	14·6
57·613	0·5818	0·0123	0·161	13·09	13·8
58·148	0·4136	0·00866	0·114	13·16	14·4

Calcium nitrate in ethyl alcohol ($Ca(NO_3)_2 = 164{\cdot}1$).

Grams ethyl alcohol	Grams calcium nitrate	Concentration molecular normal	Rise in boiling-point	Molecular rise	Dissociation
56·380	0·5531	0·005978	0·075°	12·55	4·6%
57·039	1·0963	0·01171	0·148	12·64	4·9
55·905	0·8100	0·00883	0·112	12·68	5·1
55·535	1·0349	0·01136	0·142	12·50	4·3
55·695	0·8526	0·009329	0·116	12·43	4·0
54·490	0·9426	0·01054	0·131	12·43	4·0
56·900	0·8983	0·00962	0·120	12·47	4·2
53·970	0·9017	0·01018	0·127	12·47	4·2
55·900	0·9276	0·01011	0·128	12·66	5·0

Discussion of results in ethyl alcohol.

Potassium iodide is less dissociated in ethyl alcohol, than sodium iodide. This is analgous to what was observed in methyl alcohol. Ethyl alcohol dissociates both of the above salts, to just about one-half the extent that they are dissociated by methyl alcohol.

Sodium bromide is dissociated by ethyl alcohol more than ammonium bromide. This, again, is analogous to what was observed in methyl alcohol. There is, however, a difference worth noting. Sodium bromide in methyl alcohol is dissociated to very nearly the same extent as sodium iodide, and these are dissociated more than potassium and ammonium iodide, or potassium and ammonium bromide. But sodium bromide in ethyl alcohol is dissociated less than sodium iodide, and just about the same as potassium iodide. While ammonium bromide is

less dissociated than potassium iodide. Potassium and sodium acetates are dissociated to just about the same extent by ethyl alcohol. Calcium nitrate seems to be very slightly dissociated by ethyl alcohol. I should not have published the results obtained with calcium nitrate, but for the fact that the dissociation obtained in methyl alcohol is also slight. The calcium nitrate used, was prepared from the purest Iceland spar, which could be obtained, and every trace of iron was removed. The nitrate was evaporated to dryness, and all free nitric acid removed by heat. The nitrate was heated to constant weight at about 140°, and then preserved in a desiccator over phosphorus pentoxide. Notwithstanding that it is quite certain that the material used was pure, and that concordant results were obtained in both of the alcohols, I am not satisfied with the results. It seems that the dissociation of calcium nitrate by these alcohols, should be greater than would be indicated by the above results, and I propose to repeat the work with a newly prepared sample of this substance, as soon as possible.

The attempt was made to determine the dissociation of silver nitrate in methyl and ethyl alcohols. This was of especial interest to me, in connection with some work carried out a few years ago in Ostwalds laboratory[1]), in which it was shown that the solution-tension of silver is not a constant, as had been thought, but depends upon the nature of the liquid into which the silver is immersed. It was, however, impossible to measure the dissociation of silver nitrate in these solvents, by the boiling-point method. While conductivity measurements could be made at ordinary temperatures, it was found that, at the boiling-point of the alcohol, there was always sufficient reduction of the silver nitrate to invalidate the results.

Abnormal Boiling-point Results.

There have already been obtained some very remarkable results, by applying the boiling-point method to a number of solvents. Dutoit and Friderich[2]) state that they found that the following salts: ammonium sulphocyanate, mercuric chloride, sodium iodide, lithium chloride, and cadmium iodide, dissolved in acetone, gave normal molecular weights as determined by the boiling-point method, yet the acetone solutions of these salts showed considerable conductivity. Werner[3]) has determined the molecular weights of a number of salts in organic solvents, by the

[1]) This Zeitschr. **14,** 346. Phys. Rev. **2,** 81.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **19,** 321.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15,** 1.

boiling-point method. The solvents being, piperidine, pyridine, methyl sulphide, ethyl sulphide, and benzonitrile. He finds, in most cases, but little evidence of any electrolytic dissociation, since the molecular weights found, either agree closely with the simplest molecular weight of the compound investigated, or in a number of cases, is greater than this quantity. Yet a number of the solutions which Werner investigated, are known to have a very considerable conductivity.

Kahlenberg and Lincoln[1]) have shown that the molecular weight of ferric chloride in nitrobenzene, is greater than the theoretical molecular weight, yet, ferric chloride in nitrobenzene has a very marked conductivity. The molecular weight determinations were made, in this case, by the freezing-point method, yet the results are of the same general class as we are now considering. Schlamp[2]) found that the values of the van't Hoff coefficient i, for a number of salts in water, determined by the Beckmann boiling-point apparatus, agreed with the values as determined by other methods. Calcium chloride is, however, an exception. But when propyl alcohol was used, the value of i for some compounds, as determined by the boiling-point method, differed very markedly from the values for these substances, as found by the conductivity method. Völlmer[3]) calculated the values of i, for lithium chloride, potassium and sodium, iodides, potassium and sodium acetates, and silver nitrate, in methyl alcohol, from the boiling-point determinations of Wölfer[4]), and also from his own conductivity measurements; and found that the values obtained by the two methods, agreed even approximately, only for lithium chloride, potassium acetate, and dilute sodium iodide. The value of i for sodium acetate, as determined by the boiling-point method, showed no dissociation, being 1·01. While the value obtained by the conductivity method, 1·24 indicated that about one-fourth of the total number of molecules was broken down into ions. It is difficult to explain the cause of such a discrepancy. The work on potassium and sodium acetates, recorded in this paper, shows that the boiling-point method gives the same values for i, for both potassium and sodium acetates.

Beckmann[5]) has determined the rise in the boiling-point of ethyl alcohol, produced by a number of inorganic compounds. He studied

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **3**, 32.

[2]) This Zeitschr. **14**, 272.

[3]) Wied. Ann. **52**, 352.

[4]) Inaug.-Dissert. Halle 1894.

[5]) This Zeitschr. **6**, 454.

only two of the compounds which I employed, sodium iodide and potassium acetate. The values for the former differ rather widely from one another, and do not increase regularly with the dilution, for the wide range of concentration employed. The values for the latter compound, increase regularly with the dilution, but the molecular lowering for the most concentrated solution used, is 11·0, indicating not only no dissociation at this dilution, but a slight polymerisation, since the constant for ethyl alcohol is 11·5. This was done before Beckmann devised his more improved boiling-point apparatus, and is, therefore, probably not as accurate as subsequent work.

The meaning of the apparently abnormal results just considered is, in most cases, not apparent. How solutions can show appreciable conductivity, and yet give normal molecular weights by the freezing-point, or boiling-point method, is not satisfactorily explained by the theory of electrolytic dissociation, without the aid of some further assumption. However, before extending or modifying the theory, which has stood to such good purpose in aqueous solutions, the experimental facts in every case, must be very carefully ascertained. That this has already been done in some cases, there seems to be no doubt, but others should be carefully reexamined before conclusions can be drawn from them. That very hygroscopic substances can, and do combine with water, in very concentrated solutions, is quite certain. This has been conclusively shown to be true, especially in the case of sulphuric acid [1]), which forms two hydrates when in solution in water. And data have recently been obtained in this laboratory, which point to the same conclusion, in the cases of a number of the hygroscopic chlorides. That many of the results, now apparently at variance with the theory of electrolytic dissociation, will be accounted for by showing that the compounds in question take up the solvent in concentrated solutions, combining with it, and thus removing it from the field of action, there seems to be no reasonable room for doubt.

Dissociation and Dielectric Constants.

The question yet remains, whether there is a quantitative relation between the dielectric constants of solvents and their dissociating power. By comparing the dissociation of salts in water, as determined by conductivity and freezing-point lowering, with the dissociation in methyl and ethyl alcohols, as determined by the boiling-point method and con-

[1]) Jones, Amer. Chem. Journ. **16,** 1. This Zeitschr. **14,** 346.

ductivity, we can answer this question as for as these three solvents are concerned.

The dielectric constants of water, methyl, and ethyl alcohols, are very nearly expressed by the following numbers, which are taken from the best experimental work which has been done.

	Dielectric constant
Water	75·5 to 78·0
Methyl alcohol	32·6 to 34·05
Ethyl alcohol	25·7 to 26·0

The following dissociation values in water, are calculated from conductivity measurements. The dissociation values in the alcohols are taken from the experimental data recorded in this paper.

Substance	Dilution normal	Dissociation in water	Dissociation in methyl alcohol	Dissociation in ethyl alcohol
KI	0·1	88%	52%	25%
NaI	0·1	84	60	33
NH_4I	0·1	—	50	—
KBr	0·1	86	50	—
$NaBr$	0·1	86	60	24
NH_4Br	0·2	—	49	21
CH_3COOK	0·1	83	36	16
CH_3COONa	0·1	—	38	14
$Ca(NO_3)_2$	0·1	—	15	5

The interpolations, by which the above values were obtained, could be made only approximately, therefore the values of the dissociations are given only in whole numbers. The most striking feature on comparing the dissociation in methyl alcohol with that in water, is that in every case where there are sufficient data to calculate the dissociation in the aqueous solution, (with one exception, CH_3COOH) the dissociation in the methyl alcohol is more than half as great as in water. While the dielectric constant, as will be seen, is less than half of that in water. The dissociation in ethyl alcohol is, in every case except one, less than one-third of that in water, while the dielectric constant of ethyl alcohol is very nearly one-third of that of water. These results thus show, that there is not a proportionality between the dielectric constants of these solvents and their dissociating power.

The work of Zanninovich-Tessarin[1]), on solutions in formic acid, also bears directly upon this same problem. Formic acid was used

[1]) This Zeitschr. **19**, 251.

as the solvent, because it has a very high dielectric constant, about 62. The dissociation of a number of salts in this solvent, was ascertained by means of the conductivity and freezing-point methods. While a number of salts showed very marked dissociation in formic acid, the remarkable fact was established, that hydrochloric acid, which, in water, is one of the most strongly dissociated compounds, is not only not dissociated by the formic acid, but is polymerized by it. This, and similar facts, led this investigator to conclude that a high dielectric constant is not alone sufficient to condition large dissociating power, and further, since the order of the dissociation of the different substances in the different solvents is not the same, the ionizing power of solvents cannot depend absolutely, and exclusively, on any one physical property of the solvents. Of the various properties which condition the dissociating power of a solvent, the dielectric constant probably plays the chief rôle.

The work of Goodwin and Thompson[1]), on the dielectric constant of liquid ammonia, shows it to have a value which is about 22, yet, from the conductivity of solutions in liquid ammonia, this solvent seems to dissociate even greater than water.

The work described in this paper, but serves to open up a field which I intend to investigate in a number of directions. Many more compounds must be studied in the alcohols, then, other solvents with high dielectric constants must be used. This applies especially to:

	Dielectric constant
Formic acid	62·0
Allyl alcohol	21·6
Acetone	21·8
Nitrobenzene	31·2
(*O*)-Nitrotoluene	26·6

In order to determine whether the same laws which hold for aqueous solutions, apply to solutions in solvents other than water, we must first know the dissociating power of the various solvents. It is with the hope of throwing some light on this problem, that the work here begun, with the simplified and improved boiling-point method, will be continued.

---

[1]) Phys. Rev. **8**, 38.

Chemical Laboratory Johns Hopkins University,
April 1899.

Über den Einfluss von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen.

Von

W. P. Jorissen und **L. Th. Reicher.**

Erste Mitteilung.

Bekanntlich erleiden Oxalsäurelösungen an der Luft unter dem Einfluss des Lichtes eine Oxydation [1]), während sie im Dunkeln unverändert bleiben, wenn man dafür sorgt, dass keine Schimmelkeime in die Lösung hineingeraten können, oder durch geeignete Mittel, z. B. Hinzufügen von einer genügenden Quantität Schwefelsäure [2]), deren Entwickelung verhindert. Bei der Oxydation der Oxalsäure im Lichte entstehen Kohlensäure und Wasser. Es wurde auch von Richardson [3]) die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet, und diese führte ihn zu der Annahme, dass die Oxydation nach folgender Gleichung stattfinden würde:

$$C_2O_4H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_2,$$

und dass durch das gebildete Wasserstoffsuperoxyd wiederum Oxalsäure oxydiert wird.

Downes und Blunt [4]) fanden, dass bei Beleuchtung durch rotes Glas die Oxydation fast gar nicht stattfindet. Zu derselben Schlussfolgerung kam auch Hugo de Vries [5]), welcher in rotem Lichte bei Oxalsäurelösungen nur eine geringe, bei Lösungen von Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure gar keine Oxydation bemerkte.

Es liegt bei genannter Oxydation ein Beispiel einer „katalytischen Wirkung" des Sonnenlichtes vor, wie wir deren so viele kennen [6]). Die

[1]) Für die Litteratur über diesen Gegenstand siehe: W. P. Jorissen, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1898, 100; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 521.

[2]) E. Riegler, Zeitschr. f. anal. Chemie **35**, 522 (1896); Jorissen, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 523

[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 450 (1894).

[4]) Proc. Roy. Soc. **29**, 219 (1879).

[5]) Verslagen en mededeelingen der koninklijke Academie van Wetenschappen (3) **1**, 114 (1884).

[6]) U. a. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets, Paris 1868, II, 45 ff.; Ariëns Kappers, Inaug.-Diss., Groningen 1872; Chastaing, Ann. chim. phys. (5) **11**, (1877).

Wirkung des Lichtes wird bei diesen Prozessen wesentlich unterstützt, wenn gewisse Stoffe anwesend sind, welche eine Beschleunigung der Oxydationsvorgänge herbeiführen. In erster Linie sind in dieser Hinsicht die Eisensalze zu nennen, deren Wirkung u. a. von Hugo de Vries[1]) und von Lemoine[2]) studiert worden sind. De Vries fand, dass sogar Spuren von Eisensalzen in kurzer Zeit ganz beträchtliche Mengen organischer Säuren umsetzen können, indem einerseits die Ferriverbindungen im Lichte eine kräftige Oxydation der Säuren bewirken, andererseits die hierbei gebildeten Ferrosalze wieder Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. So verloren z. B. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure unter Mitwirkung einer Spur von Eisenchlorid in zwei Stunden an der Sonne 2·5 ccm, und 10 ccm von Lösungen derselben Stärke von Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure verloren, mit demselben Zusatze versetzt, in sieben Stunden an der Sonne resp. 2·0, 2·5 und 3·6 ccm Säure. Eisenfreie Oxalsäurelösungen dagegen büssten unter denselben Umständen pro 10 ccm in acht Stunden 0·5—2·5, in einem vereinzelten Versuche 5 ccm ein, also pro zwei Stunden 0·12—1·25 ccm.

Bei den anderen erwähnten Säuren ist der Unterschied noch bedeutender. Im Mittel betrug hier der Verlust, wenn eisenfrei, pro 10 ccm in 16 Stunden 0·5 ccm und wird also in derselben Zeit durch die Gegenwart des Eisensalzes die oxydierte Säuremenge mehr als zehnfach vergrössert.

Lemoine und Poitevin[3]) fassen den hierbei stattfindenen Prozess wesentlich in derselben Weise als de Vries auf.

Nièpce de St. Victor und L. Corvisart[4]) studierten u. a. die Wirkung von Uranverbindungen auf die Oxydation von Oxalsäurelösungen. „Eine 4 %ige Lösung von Oxalsäure mit einer 1 %igen von salpetersaurem Uranoxyd bis zum Sieden erhitzt, zeigt, selbst wenn sie 40 Stunden lang in der Brutwärme, aber im Dunkeln, aufbewahrt wird, durchaus keine Veränderung, aber es genügt, den Deckel des Apparates aufzuheben, um dem Lichte, selbst bei bedecktem Himmel, einen momentanen Eingang zu gestatten, damit sich augenblicklich Gasblasen entwickeln. Liess man jedoch im August eine einzige Stunde lang die freie Morgensonne einwirken, so konnte man durch diese Zersetzung eine ansehnliche Quantität brennbaren Kohlenoxydgases aufsammeln. Es kommt hierbei weder die Wirkung der Säure des Salzes,

[1]) Versl. en mededeelingen der koninkl. Acad. van Wetensch. (3) **1,** 114 (1884).
[2]) Compt. rend. **112,** 936, 992, 1124 (1891).
[3]) Ann. chim. phys. (3) **62,** 192 (1861).
[4]) Compt. rend. **49,** 368 (1859); Lieb. Ann. **37,** 112 (1860).

noch die der Wärme in Betracht, denn die Verfasser haben dieselbe Wirkung beobachtet, wenn sie bei 0° operierten und sich statt des salpetersauren Salzes des reinen Uranoxydes bedienten."

Jorissen[1]) fand, dass nicht nur die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen im Lichte durch Hinzufügen von Mangansulfat zunimmt, sondern auch, dass die Oxydation, welche im Dunkeln nicht stattfindet oder wenigstens praktisch nicht erkennbar ist, in Gegenwart von Mangansulfat mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verläuft. Nach 60 Tagen betrug in letzterem Falle die Abnahme der Normalität bei gewöhnlicher Temperatur 1%, nach 140 Tagen 9% vom ursprünglichen Wert.

Kürzlich ist noch von Sulc[2]), angeregt durch Jorissens Versuche bezüglich der Zersetzung von Oxalsäurelösungen durch Pilze im Dunkeln[3]) (die Versuche mit Mangansulfat waren ihm nicht bekannt geworden, weil er nur ein Referat gelesen hatte), der Einfluss von Palladium, Silber und Platin auf Oxalsäurelösungen im Dunkeln studiert worden. Hierbei wurde gefunden, dass in Gegenwart von den obengenannten Metallen eine Oxydation stattfindet.

Auch Schwefelsäure und Borsäure beschleunigen nach Jorissens Beobachtungen[4]) die Oxydation der Oxalsäure im Lichte. Diese Erscheinung ist im Einklang mit der von Ostwald[5]) im Anschluss an Beobachtungen Landolts[6]) gefundenen Thatsache, dass im allgemeinen die Säuren als Beschleuniger von Oxydationsvorgängen anzusehen sind[7]). Übereinstimmend hiermit wurde von Bigelow[8]) wahrgenommen, dass Bernsteinsäure und Kohlensäure die Oxydation von Natriumsulfitlösungen beschleunigen. Vernon Harcourt[9]) dagegen teilt mit, dass beim Hinzufügen einer Säure die Oxydation von Schwefligsäurelösungen verzögert wird[10]), während Lothar Meyer und Binnecker[11]) fanden, dass Schwefelsäure bei dieser Oxydation ohne Einfluss ist.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **28**, 719 (1899).

[3]) Loc. cit. [4]) Ibid. [5]) Diese Zeitschr. **2**, 127 (1888).

[6]) Berl. Akad. Ber. 1887, 21; diese Zeitschr. **1**, 194 (1887).

[7]) Meyerhoffer, diese Zeitschr. **2**, 505, stellte Versuche in dieser Richtung in grösserem Massstabe an; vergl. auch Burchardt, diese Zeitschr. **2**, 838.

[8]) Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

[9]) Report Brit. Assoc. 1864, Notes and Abstracts, p. 28.

[10]) Ferro- und Stannosalzlösungen oxydieren sich bekanntlich in Gegenwart einer Säure an der Luft schwieriger als ohne diesen Zusatz. Die Wirkung der Säure wird aber in diesen verschiedenen Fällen wohl nicht dieselbe sein. Vergl. auch Bodländer: Über langsame Verbrennung, 1899, 402.

[11]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3058 (1887).

Von einer grossen Anzahl von Untersuchern sind katalytische Wirkungen bei Oxydationsprozessen wahrgenommen worden.

So wird die genannte Oxydation von Schwefligesäurelösungen nach Roessler[1]) in starkem Masse beschleunigt durch Kupfersulfat, während Lothar Meyer und Binnecker[2]) fanden, dass Mangansulfat und Manganchlorid bei dieser Oxydation kräftig wirken, weniger kräftig Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Kadmium- und Magnesiumsalze. Thallium- und Kaliumsulfat waren ohne Wirkung.

Nach Price[3]) wird die Reaktion zwischen Kaliumjodid und Kaliumpersulfat in ziemlich starkem Masse beschleunigt durch Eisen- und Kupfersalze. Bichromate, Chromsäure, Natriumnitrit und die Sulfate von *Co*, *Ni*, *Zn*, *Mg*, *K*, *Na*, und NH_4 haben dagegen nur einen geringen Einfluss. Molybdänsäure und Vanadinsäure sind ohne Einwirkung. Ostwald[4]) beobachtete, dass die Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure beschleunigt wird durch die Hinzufügung von Chromsäure, Eisensalzen[5]), Manganchlorid und -bromid (beide in geringem Masse), Molybdänsäure, salpetrige Säure, Vanadinsäure, Uranylsalzen, Gold- und Platinsalzen, selenige Säure u. a. Wirkungslos waren die Chloride von *K*, *Na*, NH_4, *Mg*, *Sr*, *Zn*, *Ni*, *Co*, *Pd*, *Ir*, Wolframsäure u. a. Schilow[6]) fand, dass bei der soeben genannten Reaktion Arsenmolybdänsäure, Pyrogallussäure, Kaliumchromat und -bichromat, Ferro- und Ferrisulfat, Chromsulfat sich in beschleunigendem Sinne beteiligen. Ferro- und Ferricyankalium übten keine Wirkung aus, und bei einer Anzahl von Körpern trat eine Verzögerung auf[7]).

Allgemein bekannt ist weiter die von Schönbein[8]) gefundene beschleunigende Wirkung von Eisensalzen (und Blut) bei der Reaktion zwischen Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd.

In der letzten Zeit ist die Einwirkung des letztgenannten Körpers auf eine Anzahl von Verbindungen in Gegenwart von einer Spur eines

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **242**, 285 (1881).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3058 (1887).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 138.

[5]) Meyerhoffer, Diese Zeitschr. **2**, 596 studierte die Wirkung der Eisensalze bei dieser Reaktion eingehend.

[6]) Diese Zeitschr. **27**, 513 (1898).

[7]) Derartige Verzögerungen fand auch Bigelow (loc. cit.) bei der Oxydation von Natriumsulfitlösungen, und Centnerszwer (diese Zeitschr. **26**, 9 (1898) bei der Oxydation des Phosphors.

[8]) Verh. naturf. Gesellsch. Basel, I, 471 (1857); Abh. math. phys. Klasse kgl. Akad. München, VIII, 407 (1860). Meissner, Unters. über den Sauerstoff, 1863, 78.

Eisensalzes studiert worden. So bei der Weinsäure durch Fenton[1]), bei Kohlehydraten durch Cross, Bevan und Smith[2]), bei Furfurol durch Cross, Bevan und Heiberg[3]), bei Glycerin, Glykol, Erythrit, Mannit, Dulcit und Sorbit durch Fenton und Jackson[4]). Nach Schönbein[5]) wirken auch Eisenpulver und Eisensalze beschleunigend bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und Jodkalium und zwischen Chlorsäure und Indigo. Auf die bekannte beschleunigende Wirkung des Platins[6]) bei einer grossen Anzahl von Oxydationsprozessen, u. a. bei der Schwefelsäurefabrikation (Verfahren von Clemens Winkler) soll hier nur vorübergehend hingewiesen werden.

Besonders eingehend sind die Manganverbindungen in Hinsicht auf ihre die Oxydation fördernde Wirkung studiert worden. So teilt Vernon Harcourt[7]) die Resultate mit von Untersuchungen bezüglich der Rolle, welche das Mangansulfat bei der Oxydation von schwefliger Säure durch den Luftsauerstoff und bei der Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat[8]) und durch Chromsäure spielt, während die von ihm beobachtete Oxydation einer viel Salzsäure enthaltenden Stannochloridlösung durch den Sauerstoff der Luft, welche gleichzeitig mit der Oxydation durch Kaliumpermanganat[9]) stattfindet, höchst wahrscheinlich auch der Oxydationsbeschleunigung durch das gebildete Manganchlorid zugeschrieben werden muss.

Die Untersuchungen von Binnecker und Lothar Meyer sind schon oben genannt worden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 899 (1895); Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, S. 119.

[2]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, S. 115; Journ. Chem. Soc. **73**, 459 (1898).

[3]) Proc. Chem. Soc. **15**, Nr. 210, S. 130.

[4]) Brit. Assoc. 1898; Chem. News **78**, 187 (1898); Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 200, S. 240.

[5]) Pogg. Ann. **105**, 265 (1858).

[6]) Dammer, Handb. der anorgan. Chemie III, 788; E. Mulder, Rec. trav. chim. **2**, 44. Hasenclever, Chem. Industrie **22**, 25 (1899).

[7]) Report Brit. Assoc. 1864, Notes and Abstracts, 28.

[8]) Von Kessler ist schon im Jahre 1863 (Pogg. Ann. **119**, 227) auf die beschleunigende Wirkung des Mangansulfats bei der Oxydation der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat hingewiesen worden.

[9]) Report Brit. Assoc. 1862; Transact., S. 43. Wir hoffen, über diese Erscheinung später neue Versuche mitteilen zu können. Auch Lenssen und Löwenthal (Journ. f. prakt. Chemie **76**, 484 (1859)) beobachteten schon, dass die Oxydation von Stannochlorid mittels des Luftsauerstoffs durch Kaliumpermanganat und durch Chromsäure beschleunigt wird. Eine ähnliche Beschleunigung durch beide Substanzen beobachteten sie bei der Oxydation der mit Salzsäure angesäuerten Schwefligesäurelösungen durch den Luftsauerstoff (Journ. f. pr. Chem. **86**, 193 (1862).

Krutwig[1]) fand, dass bei Gegenwart von Mangansulfat die Oxydation der Weinsäure mittels Kaliumpermanganat sehr viel rascher verläuft, und zwar desto rascher, je nachdem mehr Mangansulfat hinzugefügt worden ist[2]).

Livache[3]) studierte die Oxydation des Leinöls unter dem Einflusse kleiner Mengen der Salze von Mangan, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom u. s. w. Die Oxydation fand in Gegenwart von Mangan am schnellsten statt. Bertrand[4]) beobachtete die Oxydationsbeschleunigung einer Hydrochinonlösung in der Gegenwart einer geringen Menge „Laccase", das lösliche oxydierende Ferment des Lackbaums. Die Asche dieses Ferments zeigte einen ziemlich starken Mangangehalt an. Mittels fraktionierter Präzipitation einer wässerigen Laccaselösung durch Alkohol bekam er zwei Sorten von der Laccase, eine, welche aktiver, und eine, welche weniger aktiv war als die ursprüngliche. Diese Laccasearten enthielten resp. 0·159, 0·126 und 0·098 % Mangan; in einer gewissen Zeit absorbierten 50 ccm einer 2 %igen Hydrochinonlösung in Gegenwart von je 2 g dieser Laccasesorten, resp. 19·1, 15·5 und 10·6 ccm Sauerstoff. Bertrand wiederholte[5]) diese Versuche auch mit verschiedenen Mangansalzen und schüttelte während bestimmter Zeit je 1 g Hydrochinon, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 0·1 g *MnO* (als Salz). Er untersuchte in dieser Weise Mangannitrat, -sulfat, -chlorid, -formiat, -benzoat, -acetat, -salicylat, -lactat, -gluconat und -succinat; die hierbei absorbierten Sauerstoffmengen waren die folgenden:

1·5, 1·6, 1·8, 7·4, 15·3, 15·7, 16·3, 17·6, 21·6, 22·1 ccm.

Eigentümlich waren die Resultate eines Versuches, bei welchem er Laccase und Mangansulfat kombinierte. Während bei 15° nach 6 Stunden bei einer Hydrochinonlösung, welcher eine gewisse Menge Mangansulfat zugefügt worden war, die absorbierte Sauerstoffmenge 0·3 ccm betrug, und bei einer derartigen Lösung, mit Laccase versetzt, 0·2 ccm, wurde in Gegenwart von beiden Katalysatoren 6·3 ccm Sauerstoff absorbiert[6]).

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 794.

[2])

Menge des Mangansulfats	0	0·25	0·5	0·75	1·0	1·5	2	3	5 g
Ende der Reaktion nach	150	65	65	58	43·5	43	40	30	20 Min.

[3]) Compt. rend., 3. Dec. 1883; auch Compt. rend. 124, 1520 (1897) und: Vernis et huiles siccatives, 1896, 181.

[4]) Compt. rend. 124, 1033 (1897).

[5]) Compt. rend. 124, 1355 (1897).

[6]) Vergl. Price, diese Zeitschr. 27, 474 (1898), welcher beobachtete, dass bei der Reaktion zwischen Jodkalium und Kaliumpersulfat ein Gemisch von Kupfer-

Die Salze von *Fe*, *Al*, *Ce*, *Zn*, *Cu*, *Ca*, *Mg* und *K* förderten die Wirkung der Laccase nicht.

Villiers[1]) fand, dass eine gesättigte Oxalsäurelösung, welcher ein gleiches Volum Salzsäure (25 Volumprozente) und ein gleiches Volum Salpetersäure (25 Volumprozente) hinzugefügt sind, bei der Kochhitze nicht oxydiert wird. Fügt man aber eine geringe Menge eines Mangansalzes zu, so tritt sehr bald die Reaktion ein, bei welcher Kohlensäure und Stickstoff entweichen.

Auch Glucose und Rohrzucker[2]) werden auf diese Weise oxydiert. (Man wähle die Stärke der Säuren je nach der Art des Körpers.) Villiers empfiehlt[3]) diese Methode zum Destruieren organischer Stoffe bei toxikologischen Untersuchungen. Man vermischt den zu untersuchenden Gegenstand mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. auf 2—3 Vol. Wasser), fügt alsdann einige Tropfen einer Mangansalzlösung zu und schliesslich unter mässiger Erwärmung langsam und tropfenweise Salpetersäure.

Es muss hier noch hingewiesen werden auf Beschleunigungen bei der Oxydation von Wasserstoff durch freien Sauerstoff; in erster Linie ist nach van't Hoff[4]) die Geschwindigkeit von der Glaswand abhängig. Dasselbe wurde auch beobachtet von V. Meyer, Krause, Askenasy und Freyer[5]), welche auch die Beschleunigung durch Silber beobachteten. Eine Einwirkung in dieser Richtung, durch Platin verursacht, studierten Wilm[6]) und Berthelot[7]), während nach Philips[8]) Palladiumasbest, nach Gauthier und Hélice[9]) Porzellan und nach Berthelot[10]) Alkali und Ätzbaryt einen analogen Einfluss ausüben.

---

sulfat und Ferrosulfat stärker katalysierend wirkt, als jedes dieser Salze für sich. M. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1064 (1884), fand, dass Kupfersulfat die katalytische Wirkung des Ferrosulfats bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkalium unterstützt.

[1]) Compt. rend. **124**, 1349 (1897).

[2]) Nach von Lippmann, Deutsche Zuckerindustrie **23**, 513 (1898) hat auch Moissan beobachtet, dass die Oxydation des Rohrzuckers durch sonst langsam wirkende Stoffe bei Gegenwart des Mangansulfats schneller verläuft. Wir konnten die ursprüngliche Quelle dieser Mitteilung nicht auffinden.

[3]) Compt. rend. **124**, 1457 (1897). [4]) Études de dyn. chim., S. 58—60 (1884).

[5]) Lieb. Ann. **264**, 85 (1891); **269**, 49 (1892). Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 624 (1892).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 878 (1881).

[7]) Compt. rend. **94**, 1377 (1882).

[8]) Amer. Chem. Journ. **16**, 166 (1894).

[9]) Compt. rend. **122**, 566 (1896).

[10]) Compt. rend. **125**, 271 (1897); Ann. chim. phys. (7) **13**, 30 (1898).

Sehr bekannt ist auch der Einfluss von verschiedenen Substanzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors durch Luftsauerstoff[1]).

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung war in erster Linie eine vergleichende Untersuchung der Wirkung verschiedener Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen, zweitens aber ist darnach gestrebt worden, zu erforschen, in welchem Masse die Vergrösserung der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Katalysators abhängig ist.

Unsere Versuche sind grösstenteils mit direktem Sonnenlicht oder mit diffuser Beleuchtung angestellt worden. Es treten hierbei gewisse Schwierigkeiten auf, welche hier und da auf die Resultate der mitzuteilenden Versuche einen wesentlichen Einfluss ausgeübt zu haben scheinen.

Schon von Hugo de Vries wird gelegentlich der Beschreibung seiner Versuche über die Oxydation von Lösungen der organischen Säuren im Licht[2]) aufmerksam gemacht auf die Möglichkeit, dass die Glaswände der Gefässe nicht alle einen gleich grossen Teil des Lichtes absorbieren und reflektieren; auch die Farbe des Glases muss einen grossen Einfluss ausüben. Als weitere Fehlerquelle ist die untereinander nicht gleich grosse Oberfläche der an der Luft exponierten Flüssigkeit anzusehen, indem diese Oberfläche nicht nur vom Durchmesser des Gefässes abhängt, sondern auch von der mehr oder weniger vollkommenen Benetzung der Glaswände oberhalb des Flüssigkeitsspiegels.

Alle diese Störungen und wahrscheinlich noch andere haben sich bei unseren Versuchen geltend gemacht und müssen bei der Beurteilung der Resultate, welche deshalb teilweise als vorläufige anzusehen sind, berücksichtigt werden.

A. Vergleichendes Studium der Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen.

Es wurde die Wirkung der folgenden Katalysatoren untersucht: die Sulfate von Kalium, Magnesium, Mangan und Chrom, Ferrosulfat, Cero- und Cerisulfat, Natriumfluorid, Manganacetat, -benzoat, -butyrat, -oxalat und die Sulfate von Thorium, Yttrium und Erbium. Die Anwendung der Ceriumsulfate wurde angeregt durch Killings Ansichten über die Sauerstoffübertragung mittels Ceriumoxyde bei Gasglühkörpern[3]). Über das Natriumfluorid wird von Peters[4]) mitgeteilt, dass beim Hinzufügen dieses Salzes zu einer Ferrosulfatlösung eine bedeutende Be-

---

[1]) Graham, Pogg. Ann. **17**, 375 (1829). Joubert, Thèses, Paris 1874. Centnerszwer, diese Zeitschr. **26**, 9 (1898). [2]) Loc. cit.

[3]) Schillings Journ. f. Gasbeleucht. **39**, 697 (1896). [4]) Diese Zeitschr. **26**, 236 (1898).

schleunigung der Oxydation mittels Chromsäure und Kaliumpermanganat zu erwarten sei.

Unsere Untersuchungsmethode war meistens die folgende: $^1/_{200}$ Grammmolekel Oxalsäure, $^1/_{1000}$ Grammmolekel[1]) des betreffenden Katalysators und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure (zum Zweck der Konservierung) mit destilliertem Wasser zu je 100 ccm gelöst, wurden in gut gereinigte und soviel wie möglich gleich grosse Flaschen oder Kölbchen eingefüllt. Die Gefässe wurden, nachdem man den Titer von jedem derselben mit Kaliumpermanganatlösung festgestellt hatte, gut verschlossen dem diffusen Lichte ausgestellt und der Inhalt nach einer bestimmten Zeit aufs neue titriert. Die Flaschen oder Kölbchen waren so gross, dass genügend Luft zur Oxydation anwesend war.

Zum Zweck der Vergleichung waren einige Flaschen nur mit Oxalsäure, Schwefelsäure und Wasser, also ohne Katalysator (abgesehen von der Wirkung der Schwefelsäure), beschickt worden. Soviel wie möglich wurde hier wie bei allen folgenden Versuchen systematisch alle zwei Tage die Reihenfolge der dem Lichte ausgesetzten Gefässe abgewechselt, um eine mehr gleichmässige Beleuchtung zu erzielen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

a.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme[2]) nach 44 Tagen
		0 Tagen	44 Tagen	
1	0·241 g $MnSO_4 . 5 H_2O$	0·1008	0·0843	15·4
2	0·174 g K_2SO_4	0·1018	0·0980	3·7
3	0·278 g $FeSO_4 . 7 H_2O$	0·1000	0·0671	32·9
4	0·246 g $MgSO_4 . 7 H_2O$	0·1011	0·0980	3·1
5	0·998 g $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24 H_2O$	0·0993	0·0845	14·9
6	ohne Katalysator	0·1055	0·0963	8·7
7	„ „	0·1016	0·0965	5·0
8	„ „	0·1003	0·0988	1·5

b.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 48 Tagen
		0 Tagen	48 Tagen	
1	0·241 g $MnSO_4 . 5 H_2O$	0·1007	0·0281	72·1
2	0·174 g K_2SO_4	0·1010	0·0714	29·3
3	0·278 g $FeSO_4 . 7 H_2O$	0·1053	0·0330	68·6
4	0·246 g $MgSO_4 . 7 H_2O$	0·1000	0·0675	32·2
5	0·998 g $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24 H_2O$	0·1005	0·0335	66·6
6	ohne Katalysator	0·0990	0·0670	32·3
7	„ „	0·1010	0·0699	30·8

[1]) Für $Cr_2(SO_4)_3$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$ und $Er_2(SO_4)_3$ $^1/_{2000}$ Grammmolekel.

[2]) Die Differenz der Normalitäten, dividiert durch die ursprüngliche Normalität und multipliziert mit 100.

c.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 18 Tagen
		0 Tagen	18 Tagen	
1	0·2412 g $MnSO_4.5H_2O$	0·0704	0·0476	32·4
2	0·2782 g $FeSO_4.7H_2O$	0·0704	0·0314	55·4
3	ohne Katalysator	0·0704	0·0665	5·5

d.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 26 Tagen
		0 Tagen	26 Tagen	
1	0·425 g Cerisulfat[1])	0·0867	0·0246	71·6
2	ohne Katalysator	0·0867	0·0699	19·4

e.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 27 Tagen
		0 Tagen	27 Tagen	
1	0·1 g kryst. Cerosulfat	0·0872	0·0305	65·0
2	ohne Katalysator	0·0872	0·0660	24·3

f.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 34 Tagen
		0 Tagen	34 Tagen	
1	0·151 g $MnSO_4.5H_2O$	0·1004	0·0424	57·8
2	0·284 g $Ce_2(SO_4)_3$	0·0999	0·0564	43·5
3	0·042 g $NaFl$	0·1004	0·0580	42·2
4	ohne Katalysator	0·0977	0·0644	33·4
5	„ „	0·1004	0·0762	24·1

g.

Nr.		Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 19 Tagen
		0 Tagen	19 Tagen	
1	Yttriumsulfat	0·0940	0·0840	10·6
2	Erbiumsulfat	0·0870	0·0560	35·6
3	Thoriumsulfat	0·0476	0·0285	40·1
4	ohne Katalysator	0·1100	0·0930	15·5

Hierbei ist zu bemerken, dass zur Berechnung der Normalität von denjenigen Oxalsäurelösungen, bei welchen Ferrosulfat hinzugefügt war, die Kaliumpermanganatmenge, welche zur Oxydation des Eisensalzes

[1]) Auf wasserfreies Salz berechnet.

erfordert wurde, von der im ganzen benötigten Quantität in Abzug gebracht ist. Beim Cerisulfat trat während des Titrierens mit Kaliumpermanganatlösung schliesslich eine sehr langsame Entfärbung des Permanganats ein, zufolge der Oxydation des Cerosalzes, welches durch Reduktion des Cerisulfats mittels der Oxalsäure entstanden war[1]). Beim Cerosulfat kam dieselbe Erscheinung vor.

Aus den soeben mitgeteilten Versuchsdaten ergiebt sich, dass Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat die Oxydation der Oxalsäure nicht merklich beschleunigen oder verzögern. Mangansulfat und Chromsulfat begünstigen sie dagegen in starkem Masse und ungefähr gleich viel. Ferrosulfat führt nach den Versuchsreihen a und c eine circa zweimal so grosse Beschleunigung herbei als Mangansulfat und Chromsulfat, nach der Reihe b kommt sie derselben gleich.

Durch Cero- und Cerisulfat wird die Oxydation der Oxalsäure beträchtlich gefördert, wie nach Killings Anschauungen zu erwarten war. Natriumfluorid scheint eine ziemlich starke Beschleunigung herbeizuführen, welche ungefähr gleich gross ist als die bei dem Cerosulfat (vergl. Peters, S. 149 dieser Abhandlung). Aus Versuchsreihe g ergiebt sich, dass Yttriumsulfat nicht, Erbium- und Thoriumsulfat wohl die Oxydation beschleunigen; es muss hierbei bemerkt werden, dass eine Vergleichung der Abnahme bei dem mit dem Erbium- und Thoriumsalz ausgeführten Versuch nicht angestellt werden kann, weil zufolge der geringen Löslichkeit der sich bildenden Oxalate die Yttrium- und Erbiummengen nicht als äquivalent anzusehen sind.

Schliesslich wurde noch eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Mangansalzen[2]) angestellt, bei welchen äquivalente Mengen dieser Salze und also dieselben Manganmengen anwesend waren. (Diese Versuche gehören auch zu Abteilung B.) Bei jedem der folgenden Versuche enthielt auf 110 ccm der ungefähr $^1/_{10}$-norm. Oxalsäurelösung:

Nr. 1	0·17 mg	Mangan
„ 2	0·84 „	„
„ 3	1·68 „	„
„ 4	4·19 „	„
„ 5	8·38 „	„
„ 6	16·76 „	„
„ 7	41·90 „	„

[1]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **3**, 14.

[2]) Die zu diesem Zwecke benutzten Mangansalze waren von uns auf ihren Mangangehalt geprüft worden.

Zum Zweck der Konservierung auf längere Zeit wurde ätherisches Senföl[1]) hinzugefügt; im Gegensatz zu den vorigen Versuchen musste aber jetzt statt mit Kaliumpermanganat, mit Natron titriert werden, da das Senföl vom Permanganat angegriffen wird.

Die hierbei benutzten Mangansalze waren: Mangansulfat, -acetat, -benzoat, -butyrat und -oxalat; zum Vergleich wurden auch Oxalsäurelösungen ohne Mangansalz untersucht. Es musste natürlich eine Korrektion angebracht werden für die vom Salze verbrauchte Natronmenge, und ist dieselbe bei den untenstehenden Zahlen in Abzug gebracht worden. Diese Korrektion war die Titerdifferenz zwischen der Oxalsäurelösung mit und ohne Mangansalz. Bei allen diesen Versuchen war die Oxalsäurelösung von genau gleicher Stärke.

Nr.	Normalität nach			Prozent. Normalitätsabnahme nach	
	0 Tagen	17 Tagen	38 Tagen	17 Tagen	38 Tagen
			Mangansulfat		
1	0·1002	0·0900	0·0813	10·2	16·7
2	„	0·0878	0·0714	12·4	28·6
3	„	0·0878	0·0736	12·4	26·4
4	„	0·0860	0·0736	14·2	26·4
5	„	0·0865	0·0706	13·7	29·4
6	„	0·0827	0·0629	17·5	37·1
7	„	0·0816	0·0596	18·6	40·4
			Manganacetat		
1	0·1002	0·0895	0·0791	10·7	20·9
2	„	0·0851	0·0686	15·1	31·4
3	„	0·0856	0·0703	14·6	29·7
4	„	0·0860	0·0755	14·2	24·5
5	„	0·0849	0·0706	15·3	29·4
6	„	0·0838	0·0679	16·4	32·1
7	„	0·0876	0·0701	12·6	29·9
			Manganbenzoat		
1	0·1002	0·0862	0·0763	14·0	23·7
2	„	0·0873	0·0769	12·9	23·1
3	„	0·0868	0·0748	13·4	25·2
4	„	0·0884	0·0796	11·8	20·4
5	„	0·0876	0·0717	12·6	28·3
6	„	0·0898	0·0793	10·4	20·7
7	„	0·0900	0·0867	10·2	13·3
			Manganbutyrat		
1	0·1002	0·0860	0·0712	14·2	28·8
2	„	0·0854	0·0695	14·8	30·5
3	„	0·0871	0·0766	13·1	23·4
4	„	0·0860	0·0695	14·2	30·5
5	„	0·0871	0·0733	13·1	26·7
6	„	0·0867	0·0741	13·5	25·9
7	„	0·0836	0·0638	16·6	36·2

[1]) Laut mündlicher Mitteilung des Herrn Prof. Dr. R. Saltet wird durch Hinzufügung einer minimalen Quantität (ein paar Tropfen pro Liter) dieses Öls zu $^1/_{10}$-norm. Oxalsäurelösung deren Veränderung auf Jahre vorgebeugt.

Nr.	Normalität nach			Prozent. Normalitätsabnahme nach	
	0 Tagen	17 Tagen	38 Tagen	17 Tagen	38 Tagen
			Manganoxalat		
1	0·1002	0·0939	0·0851	6·3	14·9
2	„	0·0856	0·0695	14·6	30·5
3	„	0·0862	0·0741	14·0	25·9
4	„	0·0856	0·0741	14·6	25·9
5	„	0·0830	0·0704	17·2	29·6
6	„	0·0840	0·0670	16·2	32·0
7	„	0·0816	0·0706	18·6	29·4
			Oxalsäure ohne Mangansalz.		
1	0·1002	0·0972	0·0928	3·0	7·2
2	„	0·0966	0·0933	3·6	6·7

Aus obenstehenden Resultaten geht hervor, dass die Hinzufügung eines Katalysators die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure beträchtlich vergrössert. Im allgemeinen (einige Unregelmässigkeiten ausgenommen) nimmt die Beschleunigung mit der Konzentration des Katalysators zu (siehe auch Abteilung B S. 157); nur beim Manganbenzoat findet deutlich Abnahme statt. Im übrigen sind die Differenzen zwischen den Werten der Beschleunigung bei den einzelnen Mangansalzen nicht bedeutend.

Es wurde nunmehr versucht, in wie weit das bei der Hinzufügung des Katalysators in verschiedener Menge (in gelöster Form) gebildete Manganoxalat einen Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure ausüben könne. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Manganoxalat verglichen mit Oxalsäurelösungen von derselben Normalität; ein Konserviermittel war hierbei nicht hinzugefügt worden.

Erster Versuch.

	Normalität nach		Proz. Normalitätsabnahme nach 27 Tagen
	0 Tagen	27 Tagen	
Mn-Oxalatlösung	0·0029	0·0022	24·1
Oxalsäurelösung	0·0029	0·0000	100·0

Zweiter Versuch.

	Normalität nach		Proz. Normalitätsabnahme nach 10 Tagen
	0 Tagen	10 Tagen	
Mn-Oxalatlösung	0·0037	0·0033	10·8
Oxalsäurelösung	0·0039	0·0024	38·5

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Manganoxalat viel weniger schnell oxydiert wird als Oxalsäure; wahrscheinlich wird bei

diesem Salze nur die kleine, nach und nach durch Hydrolyse gebildete Oxalsäuremenge oxydiert. Diese langsame Oxydation des Manganoxalats schliesst sich der Beobachtung von Downes und Blunt[1]) an, welche fanden, dass Kaliumoxalat nicht oder doch nur äusserst langsam im Licht oxydiert wird. Sie schliessen hieraus, dass die Oxydation der Oxalsäure mit der des Wasserstoffs anfängt.

B. Zusammenhang der Beschleunigung mit der Quantität des hinzugefügten Katalysators.

Die erste Untersuchung in dieser Richtung wurde mit Mangansulfat angestellt. Die Versuche sind in diffusem Licht bei gewöhnlicher Temperatur, im Sonnenlichte und bei +50° im Dunkeln angestellt worden.

1. Versuche in diffusem Licht.

Die Anordnung dieser Versuche war genau dieselbe wie oben bei den Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatoren angegeben.

a.

Nr.	mg $MnSO_4 . 5 H_2O$	Normalität nach 0 Tagen	Normalität nach 12 Tagen	Proz. Normalitätsabnahme nach 12 Tagen
1	1	0·0869	0·0638	26·6
2	5	0·0869	0·0836	3·8
3	10	0·0869	0·0839	3·5
4	25	0·0869	0·0831	4·4
5	50	0·0869	0·0824	5·2
6	100	0·0871	0·0813	6·7
7	250	0·0868	0·0632	27·2
8	500	0·0869	0·0712	18·1
9	1000	0·0871	0·0645	25·9
10	0	0·0871	0·0647	2·8
11	0	0·0871	0·0862	1·0
12	0	0·0873	0·0862	1·3

b.

Nr.	mg $MnSO_4 . 5 H_2O$	Normalität nach 0 Tagen	25 Tagen	53 Tagen	Proz. Normalitätsabnahme nach 25 Tagen	nach 53 Tagen
1	1	0·0997	0·0908	0·0640	8·9	35·8
2	5	0·1010	0·0862	0·0517	14·7	48·8
3	10	0·1015	0·0684	0·0335	32·6	67·0
4	25	0·1008	0·0840	0·0473	16·7	53·1
5	50	0·1010	0·0778	0·0364	33·0	64·0
6	100	0·1010	0·0788	0·0369	22·0	63·5
7	250	0·1013	0·0670	0·0404	33·9	60·1
8	500	0·1015	0·0667	0·0394	34·3	61·2

[1]) Chem. News **36**, 279 (1877).

c.

Nr.	Normalität nach				Prozent. Normalitätsabnahme nach		
	0 Tagen	38 Tagen	53 Tagen	73 Tagen	38 Tagen	53 Tagen	73 Tagen
1	0·0788	0·0765	0·0747	0·0739	2·9	5·2	6·2
2	0·0784	0·0740	0·0717	0·0660	5·6	8·5	15·8
3	0·0799	0·0750	0·0705	0·0616	6·1	11·7	22·9
4	0·0789	0·0735	0·0692	0·0591	6·8	12·3	25·1
5	0·0794	0·0700	0·0646	0·0542	11·9	18·6	31·7
6	0·0809	0·0700	0·0630	0·0497	13·5	22·1	38·6
7	0·0792	0·0630	0·0463	0·0271	20·5	41·5	65·8
8	0·0789	0·0578	0·0408	0·0148	26·7	48·9	81·2
9	0·0787	0·0415	0·0279	0·0200	47·3	64·5	97·5
10	0·0787	0·0780	0·0776	0·0758	1·1	1·6	3·7
11	0·0787	0·0770	0·0762	0·0724	2·2	3·2	8
12	0·0801	0·0780	0·0777	0·0758	2·6	3	5·4

d.

Nr.	Normalität nach			Prozent. Normalitätsabnahme nach	
	0 Tagen	15 Tagen	61 Tagen	15 Tagen	61 Tagen
1	0·0972	0·0835	0·0662	14·1	31·9
2	0·0968	0·0755	0·0551	22·0	43·1
3	0·0960	0·0678	0·0461	29·4	52
4	0·0992	0·0935	0·0818	5·7	17·5
5	0·0975	0·0650	0·0401	33·3	57·8
6	0·0974	0·0610	0·0336	37·3	64·8
7	0·0985	0·0855	0·0648	13·2	34·2
8	0·0965	0·0530	0·0138	45·1	85·7
9	0·0982	0·0555	0·0126	43·5	87·2
10	0·0985	0·0965	0·0920	2·0	6·6
11	0·0975	0·0840	0·0687	13·8	29·5
12	0·0990	0·0955	0·0900	3·5	9·1

Bei den Versuchsreihen c und d sind dieselben Mangansulfatmengen benutzt worden wie bei a.

In den Versuchsreihen a, b und d finden sich, wie ersichtlich, Unregelmässigkeiten; in a bei No. 1 und 7, in b bei den No. 4 und 6, in d bei den No. 4, 7 und 11. Die Reihe c zeigt einen ganz regelmässigen Verlauf. Wenn man die Resultate der vier Reihen graphisch vorstellt, so dass die jeweiligen Mangansulfatmengen als Abscisse, die prozentischen Normalitätsabnahmen als Ordinate fungieren, so bekommt man Kurven, welchen die abweichenden Werte aus den Reihen a, b und d sich nicht anschliessen. Bei der Reihe c dagegen schliessen sich alle Werte der Kurve gut an. Es scheinen eben die im Anfang dieser Abhandlung erwähnten störenden Einflüsse sich hier und da geltend gemacht zu haben, trotzdem denselben so gut wie möglich vorgebeugt worden war. Dass wirklich derartige Störungen einwirken, geht aus den Resultaten der folgenden Versuchsreihe hervor, in welcher bei identischen Lösungen dennoch Ungleichheit der Oxydationsgeschwindigkeit auftrat.

	In 100 ccm [1]	Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 27 Tagen
		0 Tagen	27 Tagen	
A_1	0·2 g $MnSO_4 . 5 H_2O$	0·1026	0·0680	33·7
A_2	0·2 g „	0·1026	0·0740	27·9
B_1	0·4 g „	0·1015	0·0690	32·0
B_2	0·4 g „	0·1015	0·0730	28·1
C_1	ohne Mangansulfat	0·1010	0·0925	8·4
C_2	„ „	0·1010	0·0935	7·4

A_1 und A_2 waren Teile derselben Lösung ebenso wie B_1 und B_2, C_1 und C_2.

Auch die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konzentration wird einen Einfluss auf das Resultat der verschiedenen Versuche ausüben. Sehr deutlich bemerkt man diesen Einfluss wenn man Normal- und Zehntelnormallösungen unter einander vergleicht.

Erster Versuch.

	Normalität nach		Prozentische Normalitätsabnahme nach 28 Tagen
	0 Tagen	28 Tagen	
Ohne Schwefelsäure	0·1025	0·0585	42·9
„ „	1·0105	0·9603	5·0
Zweiter Versuch.			
50 ccm H_2SO_4 pro Liter	0·0999	0·0827	17·2
und andere Beleuchtung	1·0062	0·9511	5·5

Wie bekannt sind stärkere Oxalsäurelösungen stabiler als die verdünnteren. Im Dunkeln bleiben Normallösungen auch ohne Konserviermittel unverändert, weil die Stärke mehr als 3% beträgt[2]). Aus obenstehendem Versuch geht hervor, dass auch in Gegenwart eines Konserviermittels eine Normallösung sich im Licht viel langsamer oxydiert als eine Zehntelnormallösung[3]).

Wenn man von den besprochenen Unregelmässigkeiten absieht, so darf man aus den mitgeteilten Versuchen die allgemeine Schlussfolgerung ziehen, dass die Oxydationsgeschwindigkeit im diffusen Licht mit der Menge des Katalysators zunimmt[4]) (siehe auch S. 154).

[1]) Es waren in diesen 100 ccm auch noch 5 ccm konz. Schwefelsäure enthalten.

[2]) Wehmer, Bot. Zeit. **49**, (1891). Oxalsäurelösungen von dieser Stärke sind für Pilze ein Gift.

[3]) Vergl. den Einfluss des Sauerstoffdruckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit beim Phosphor u. a. bei Joubert, Thèses, Paris 1874, Ewan, diese Zeitschr. **16**, 321 (1895); bei Phosphorwasserstoff Houton de Labillardière, Ann. chim. phys. (2) **6**, 304 (1817), van't Hoff, Études 62, H. J. v. d. Stadt, diese Zeitschr. **12**, 322.

[4]) Diese Resultate schliessen sich denen von Price (loc. cit.) an, welcher gefunden hat, dass bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kaliumjodid eine

2. Versuche im direkten Sonnenlicht.

Diese Versuche sind in erster Linie mit Manganacetat als Katalysator angestellt worden; ein Konservierungsmittel wurde hier und bei allen folgenden Versuchen im Sonnenlicht nicht hinzugefügt.

Nr.	mg *Mn*-Acetat	Normalität nach				Proz. Normalitätsabnahme nach		
		0 Tagen	1 Tage	3 Tagen	6 Tagen	1 Tage	3 Tagen	6 Tagen
1	1	0·1043	0·0946	0·0853	0·0635	9·3	18·2	39·1
2	5	0·1046	0·0940	0·0833	0·0578	10·1	20·4	44·7
3	10	0·1046	0·0930	0·0828	0·0532	11·1	20·8	49·1
4	25	0·1046	0 0944	0·0838	0·0517	9·8	19·9	50·6
5	50	0·1047	0·0930	0·0828	0·0492	11·2	20·9	53·0
6	100	0·1047	0·0940	0·0840	0·0532	10·2	19·8	49·2
7	250	0·1046	0·0949	0·0840	—[1]	9·3	19·7	—
8	0	0·1048	0·1048	0·0939	0·0817	0	10·4	22·0
9	0	0·1048	0·1009	0·0967	0·0881	3·7	7·7	15·9
10	0	0·1048	0·1024	0·0990	0·0916	2·3	5·5	12·6

Zunächst wurde ferner noch eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Mangansalzen angestellt, deren Lösungen, was den Gehalt an Mangansalz betrifft, identisch waren mit den auf S. 153 u. 154 beschriebenen in diffusem Licht untersuchten Lösungen [2]).

Die Resultate sind in den untenstehenden Tabellen niedergelegt:

Nr.	Normalität nach			Prozent. Normalitätsabnahme nach	
	0 Tagen	2 Tagen	7 Tagen	2 Tagen	7 Tagen
			Mangansulfat		
1	0·1005	0·0945	0·0707	6·5	29·7
2	0·1020	0·0950	0·0752	7	26·3
3	0·1015	0·0950	0·0752	6·5	25·9
4	0·1010	0·0925	0·0682	8·4	32·5
5	0·1010	0·0915	0·0697	9·4	31
6	0·1015	0·0920	0·0626	9·4	38·3
7	0·1010	0·0910	0·0707	9·9	30
8	0·1010	0·0915	0·0692	9·4	31·5
			Manganacetat		
1	0·1005	0·0915	0·0707	9	29·7
2	0·1015	0·0915	0·0697	10	31·3
3	0·1015	0·0940	0·0687	7·5	32·3
4	0·1015	0·0910	0·0692	10·4	32·8
5	0·1010	0·0950	0·0737	5·9	27
6	0·1010	0·0945	0·0747	6·4	26
7	0·1010	0·0910	0·0657	9·9	35
8	0·1015	0·0885	—	12·8	—

Beschleunigung durch Ferroionen stattfindet, welche deren Konzentration proportional ist. Vergl. auch Krutwig, diese Abhandl. S. 147, Fussnote 2 und Bertrand, S. 147.

[1]) An den hier und weiter durch Striche angedeuteten Stellen war ein Präzipitat aufgetreten und wurden deshalb diese Versuchsnummern nicht weiter titriert.

[2]) Nr. 8 enthielt pro 110 ccm 80·38 mg Mangan.

Nr.	Normalität nach			Prozent. Normalitätsabnahme nach	
	0 Tagen	2 Tagen	7 Tagen	2 Tagen	7 Tagen
			Manganbenzoat		
1	0·1015	0·0950	0·0793	6·4	21·9
2	0·1025	0·0970	0·0752	5·4	26·6
3	0·1015	0·0990	0·0853	2·5	16
4	0·1010	0·1005	—	0·5	—
5	0·1015	0·1005	—	1	—
6	0·1005	0·0980	—	2·5	—
			Manganbutyrat		
1	0·1008	0·0935	0·0742	7·2	26·4
2	0·1010	0·0935	0·0682	7·4	32·5
3	0·1010	0·0935	0·0727	7·4	28
4	0·1015	0·0950	0·0758	6·4	25·3
5	0·1010	0·0955	0·0763	5·4	24·5
6	0·1015	0·0960	0·0793	5·4	21·9
7	0·1010	0·0975	0·0783	3·5	22·5
8	0·1015	0·0940	—	7·4	—
			Manganoxalat		
1	0·1015	0·0965	0·0813	4·9	19·9
2	0·1010	0·0950	0·0773	5·9	23·5
3	0·0998	0·0920	0·0662	7·8	33·7
4	0·0990	0·0910	0·0687	8·1	30·6
5	0·0998	0·0920	0·0773	7·8	22·5
6	0·1070	0·0960	0·0737	10·3	30·2
7	0·1130	0·1020	0·0798	9·7	29·4
			Oxalsäure ohne Mangansalz		
1	0·1000	0·0980	0·0880	2	12
2	0·1005	0·0995	0·0900	1	10·4
3	0·1005	0·0980	0·0835	2·5	16·9
4	0·1000	0·0970	0·0780	3	22
5	0·1005	0·0980	0·0880	2·5	12·4

Aus den Resultaten dieser Versuche geht, besonders im Vergleich mit den in diffusem Licht angestellten, hervor, dass das direkte Sonnenlicht einen starken Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure ausübt, welcher beinahe unabhängig zu sein scheint von den Mengen des hinzugefügten Katalysators. Immerhin bleibt, wie ersichtlich, die Geschwindigkeit bei den Lösungen ohne Katalysator beträchtlich hinter den anderen zurück. Beim Manganbutyrat und -benzoat scheint die Geschwindigkeit mit der Menge des hinzugefügten Katalysators nicht zu-, sondern abzunehmen. Für das Benzoat wurde dasselbe schon bei den Versuchen in diffusem Licht gefunden. (Vgl. S. 154.) Auf S. 154 dieser Abhandlung sind Versuche mitgeteilt, im diffusen Licht angestellt mit Lösungen von Manganoxalat und von Oxalsäure von derselben Normalität. Es wurden derartige Versuche auch im Sonnenlicht angestellt; ausserdem wurden Mischungen von Lösungen von Oxalsäure und Manganoxalat untersucht.

Erster Versuch.

	Normalität nach			Proz. Normalitätsabnahme	
	0 Tagen	2 Tagen	5 Tagen	nach 2 Tagen	nach 5 Tagen
Mn-Oxalatlösung	0·0044	0·0043	0·0041	2·3	6·8
Oxalsäurelösung	0·0044	0·0037	0	15·9	100·0

Zweiter Versuch.

Nr.		Normalität nach					Prozentische Normalitäts-abnahme nach			
		0 Tg.	1·5 Tg.	2·5 Tg.	4·5 Tg.	6·5 Tg.	1·5 Tg.	2·5 Tg.	4·5 Tg.	6·5 Tg.
1	*Mn*-Oxalat	0·0047	0·0047	0·0046	0·0045	0·0044	0	2·1	4·2	6·4
2	Oxalsäure	0·0048	0·0040	0·0030	0·0004	0·0003	16·7	37·5	91·7	93·8
3	Mischung	0·0095	0·0056	0·0047	0·0037	0·0031	41·1	50·5	61·1	67·4
4	Mischung	0·0048	0·0032	0·0027	0·0019	0·0016	33·3	43·8	60·4	66·7

Die Lösung Nr. 3 war eine Mischung von Nr. 1 mit ebensoviel Oxalsäure, als sie selbst in Oxalatform enthält; Nr. 4 war eine Mischung von Nr. 1 mit der Hälfte dieser Oxalsäuremenge.

Dritter Versuch.

Nr.		Normalität nach					Prozentische Normalitäts-abnahme nach			
		0 Tg.	1·5 Tg.	3 Tg.	5 Tg.	6·5 Tg.	1·5 Tg.	3 Tg.	5 Tg.	6·5 Tg.
1	*Mn*-Oxalat[1]	0·0048	0·0048	0·0048	0·0048	0·0048	0	0	0	0
2	Oxalsäure	0·0046	0·0042	0·0028	0·0003	0·0003	8·7	39·1	93·5	93·5
3	Mischung	0·0096	0·0051	0·0043	0·0034	0·0031	46·9	55·2	64·6	67·7
4	Mischung[2]	0·0060	0·0031	0·0020	0·0014	0·0013	48·3	66·7	76·7	78·3

Aus diesen Versuchen geht wie aus den auf S. 154 mitgeteilten hervor, dass Manganoxalatlösung nur äusserst wenig vom Lichte beeinflusst wird. Dass nach einigen Tagen die Geschwindigkeit der Manganoxalat enthaltenden Mischungen hinter derjenigen der reinen Oxalsäure zurückbleibt, kommt wahrscheinlich daher, dass dann die im Anfang des Versuches anwesende freie Oxalsäure ganz oxydiert ist.

3. Versuche im Dunkeln bei 50°.

Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur nicht höher als 50–55° aufgeführt, weil Lamouroux[3]) gefunden hat, dass gesättigte Oxalsäurelösungen beim Erhitzen von 66° an unter Kohlensäureent-

[1]) Die hier für *Mn*-Oxalat angegebenen Werte der Normalität scheinen gänzlich unverändert zu bleiben; in der Wirklichkeit wurde in der fünften Dezimale eine kleine Abnahme gefunden.

[2]) Die Quantität der hinzugefügten Oxalsäure betrug hier $^3/_4$ von der im Oxalat enthaltenen.

[3]) Compt. rend. 17. April 1899.

wickelung zersetzt werden. Über den Einfluss des Lichtes oder über eine Oxydationswirkung spricht er hierbei nicht.

Die Resultate zweier Versuchsreihen in dieser Richtung sind ersichtlich aus folgenden Tabellen.

Temperatur 50°.

Nr.	$MnSO_4 . 5H_2O$ in 60 ccm Oxalsäurelösung[1])	Normalität nach 0 Tagen	Normalität nach 12 Tagen	Prozent. Normalitätsänderung nach 12 Tagen
1	0·001 g	0·0773	0·0768	— 0·65
2	0·005	0·0768	0·0768	0
3	0·010	0·0768	0·0773	+ 0·65
4	0·050	0·0768	0·0753	— 1·95
5	0·100	0·0773	0·0699	— 9·6
6	0·500	0·0768	0·0561	— 27·0
7	1·000	0·0768	0·0458	— 40·4
8	0	0·0768	0·0768	0
9	0	0·0763	0·0769	+ 0·7

Temperatur 55°.

Nr.	$MnSO_4$ in 1 Liter[2])	Normalität nach 0 Tagen	Normalität nach 8 Tagen	Normalität nach 20 Tagen	Proz. Normalitätsänderung nach 8 Tagen	Proz. Normalitätsänderung nach 20 Tagen
1	15 g	0·0895	0·0445	0·0065	50·3	92·7
2	5	0·0880	0·0545	0·0260	38·1	70·4
3	5	0·0880	0·0530	0·0245	39·8	72·1

Sieht man von den Fällen ab, in denen vielleicht durch eine geringe Verdampfung das Resultat getrübt wurde, so geht aus diesen Daten hervor, dass die Wirkung des Katalysators mit der Konzentration zunimmt, wie dieses auch bei den Versuchen (S. 153 ff.) im diffusen Licht gefunden wurde. Bei kleinen Konzentrationen des Katalysators scheint dessen Einfluss innerhalb der Versuchsfehler zu fallen. Entgegengesetzt der Bemerkung von Duclaux[3]), welcher behauptet, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit bei Oxalsäurelösungen ausübe, geht aus folgenden Versuchen hervor, dass dieses wohl der Fall ist.

Versuch bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln[4]).

Nr.	Pro Liter Oxalsäure	Pro Liter Schwefelsäure	Pro Liter $MnSO_4\ 5H_2O$	Prozentische Normalitätsabnahme	
1	10 g	50 ccm	1 g	nach 94 Tagen	4·3
2	„	„	5	„ 140 „	9·8

[1]) Diese enthielten auch alle genau dieselbe Menge Schwefelsäure.
[2]) Auch Schwefelsäure. [3]) Compt. rend. **103**, 1011 (1886).
[4]) Jorissen, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 524.

Versuche bei 50° und 55°.

Temp.	Pro Liter			Prozentische Normalitätsabnahme	
	Oxalsäure	Schwefelsäure	$MnSO_4 . 5 H_2O$		
50°	4·8 g	50 ccm	8·3 g	nach 12 Tagen	27
55	5·54 g	„	5	„ 20 „	72·1

Obschon diese Versuche untereinander nicht vollkommen vergleichbar sind, wegen Ungleichheit der Konzentration der Lösungen, so geht doch aus ihnen deutlich hervor (besonders wenn man die Versuchsdauer berücksichtigt), dass die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Oxydation der Oxalsäure hat[1]) in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei anderen Reaktionen[2]).

Es erübrigt noch, die gewonnenen Resultate kurz zusammenzufassen. Aus dem Mitgeteilten geht hauptsächlich Folgendes hervor:

1. Die Oxydation der Oxalsäurelösungen wird im diffusen Licht, ausser durch Schwefelsäure, Borsäure und Mangansulfat (wie der eine von uns (loc. cit.) schon früher fand), noch durch folgende Substanzen beschleunigt: Ferro-, Chrom-, Cero-, Ceri-, Thorium- und Erbiumsulfat, Natriumfluorid, Manganacetat, -butyrat, -benzoat und -oxalat. Kalium-, Magnesium- und Yttriumsulfat üben keinen merklichen Einfluss aus.

Im Sonnenlicht wurde eine fördernde Wirkung beobachtet bei Manganoxalat, -sulfat, -acetat, -butyrat und -benzoat (wenig).

2. Die beschleunigende Wirkung wächst mit der Menge des hinzugefügten Katalysators. Dieses Resultat geht deutlich hervor aus den Versuchen im diffusen Licht und im Dunkeln.

3. Die Beschleunigung hängt von der Zusammenstellung des Katalysators ab. (Vgl. u. a. S. 150 ff.).

Es würde voreilig sein, wenn wir jetzt schon aus den bisher gewonnen Resultaten Schlüsse ziehen wollten betreffend den Mechanismus der katalytischen Wirkung der von uns bei der Oxydation der Oxalsäure benutzten Substanzen; wir können jedoch an der Hand der Versuchsergebnisse einige Bemerkungen machen. In erster Linie geht aus ihnen hervor, dass die Katalyse mittels Mangansalzen ihren Grund nicht etwa hierin haben kann, dass Manganoxalat, welches sich teilweise durch Umwandlung der hinzugefügten Mangansalze mit der Oxalsäure in der Lösung bildet, eine grössere Oxydationsgeschwindigkeit

[1]) Bei dem Lichte ausgesetzten Oxalsäurelösungen wird die Zersetzungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung von 12° verfünffacht; J. u. G. Vallot, Compt. rend. **125**, 857 (1897). Bemerkung bei der Korrektur.

[2]) Nach van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 129, beträgt der Geschwindigkeitskoëffizient für je 10° 2 bis 3.

herbeiführt; ist doch diese Geschwindigkeit viel kleiner als die der Oxalsäure selbst. Zweitens kann eine Erklärung der Wirkung katalysierender Körper in dem Sinne, dass diese in einer abwechselnden Oxydation und Reduktion bestehen würde, nicht angenommen werden bei der Beschleunigung durch Schwefelsäure, Borsäure, Natriumfluorid, Palladium, Silber und Platin. Schwierigkeiten begegnet man weiter mit dieser Erklärung bei der Katalyse durch Metallsalze (die Eisensalze ausgenommen), da man hierbei gezwungen wird, bis jetzt unbekannte Suboxydsalze zu supponieren, welche der Reduktion der Oxalsäure zufolge entstehen müssten, und sich an der Luft wieder höher oxydieren sollen.

Bevor wir neue experimentelle Erfahrungen gesammelt haben, wollen wir auch nicht die Anschauungen diskutieren, welche in anbetreff katalytischer Wirkung ausgesprochen sind von verschiedenen Autoren, wie Schönbein[1]), Traube[2]), Kessler[3]), Vernon Harcourt[4]), Livache[5]), Lothar Meyer[6]), Ostwald[7]), Ochs[8]), Bertrand[9]) Peters[10]), Wagner[11]), Bodländer[12]) u. a.

Der zur Einlieferung dieser Abhandlung festgestellte Termin hat uns verhindert, unsere Versuche so weit auszudehnen, als wir uns im Anfang vorgenommen. Neue Untersuchungen, über welche wir bald weitere Mitteilungen zu machen hoffen, werden sich u. a. beziehen: 1. auf die Beschleunigung der Oxydation von Oxalsäurelösungen durch den Luftsauerstoff mittels einiger Salze im Dunkeln, im Zusammenhang mit der Ordnung der Reaktion zwischen Oxalsäure und Sauerstoff, 2. auf die Beschleunigung der Reaktion zwischen Oxalsäure und Chromsäure in wässeriger Lösung mittels einiger Salze, ebenfalls im Zusammenhang mit der Ordnung dieser Reaktion. Auch wollen wir die schon mitgeteilten Versuchsergebnisse teilweise in grösserem Massstabe aufs neue prüfen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **75**, 99 (1858).

[2]) Theorie der Fermentwirkungen 1858, 98; Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 123, 399 (1883) und andere Abhandlungen.

[3]) Pogg. Ann. **119**, 227 (1863).

[4]) Report Brit. Assoc. 1862, Transact. p. 43, 1864. Notes and Abstracts p. 28.

[5]) Compt. rend., 3. Dez. 1883; **124**, 1520 (1897).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3058 (1887).

[7]) Diese Zeitschr. **2**, 347; **24**, 545, 548. Lehrb. d. allgem. Chemie (2) **1**, 515 (1892); **2**, 248, 262 (1897).

[8]) Inaug.-Diss., Göttingen 1895.

[9]) Compt. rend. **124**, 1355 (1897).

[10]) Diese Zeitschr. **26**, 235 (1898).

[11]) Massanalytische Studien 1898.

[12]) Über langsame Verbrennung 1899.

Rotterdam,
Amsterdam, August 1899.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen[1].

Anwendung auf das Studium der Daniellschen Kette.

Von

Ernst Cohen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. Die Methode, welche hier beschrieben werden soll, entstand bei einer Arbeit über elektrische Reaktionsgeschwindigkeit, welche ich demnächst ausführlich veröffentlichen werde[2].

Systeme, welche eine Umwandlungstemperatur aufweisen, besitzen bekanntlich bei dieser Temperatur die nämliche Löslichkeit. Jede Methode nun, welche es in einem dergleichen Fälle ermöglicht, zu konstatieren, dass die sich umwandelnden Systeme die gleiche Löslichkeit besitzen, lässt sich umgekehrt zur Bestimmung der betreffenden Umwandlungstemperatur verwenden. Ich habe nun als Kriterium den Widerstand (resp. die Leitfähigkeit) benutzt.

Praktisch gestaltet sich die Sache dann so, dass man bei verschiedenen Temperaturen den Widerstand der gesättigten Lösungen der sich umwandelnden Systeme bestimmt. Die Kurven, welche die Widerstände der gesättigten Lösungen als Funktion der Temperatur darstellen, schneiden sich im gesuchten Umwandlungspunkt.

2. Es soll zunächst der benutzte Apparat beschrieben werden (Fig. 1). Derselbe war so eingerichtet, dass man darin die betreffenden gesättigten Lösungen bereiten und sofort den Widerstand derselben darin messen konnte.

Zwei Glascylinder *c c c c* von 11 cm Länge und 2 cm Durchmesser sind durch die Gummipfropfen *g g g g* verschlossen.

In dem Cylinder auf der rechten Seite findet die Sättigung der Lösungen statt, in dem linken Cylinder die Widerstandsmessung. Zu diesem Zwecke sind folgende Einrichtungen getroffen:

[1] Vgl. über die nämliche Methode die inzwischen erschienene Arbeit von Dawson und Williams, Zeitschr. f. Elektrochem. **6,** 141 (1899). Auch van't Hoff, l. c. S. 57.

[2] Siehe die kurze Mitteilung: Zittingsverslag d. Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 25. Febr. u. 25. Maart 1899. Auch Zeitschr. f. Elektrochem. **6,** 85 (1899).

Die unteren Gummipfropfen *g g* der beiden Cylinder sind durchbohrt; in diese Bohrungen wird das Glasrohr $V P l_3 l_2 l_1$ gesteckt.

Die Öffnung *V* ist konisch; das Rohr *r V*, welches am unteren Ende einen konischen Schliff hat, kann in diese Öffnung eingesetzt werden und wird am oberen Ende durch die aufgeschliffene Glaskappe *K* abgeschlossen.

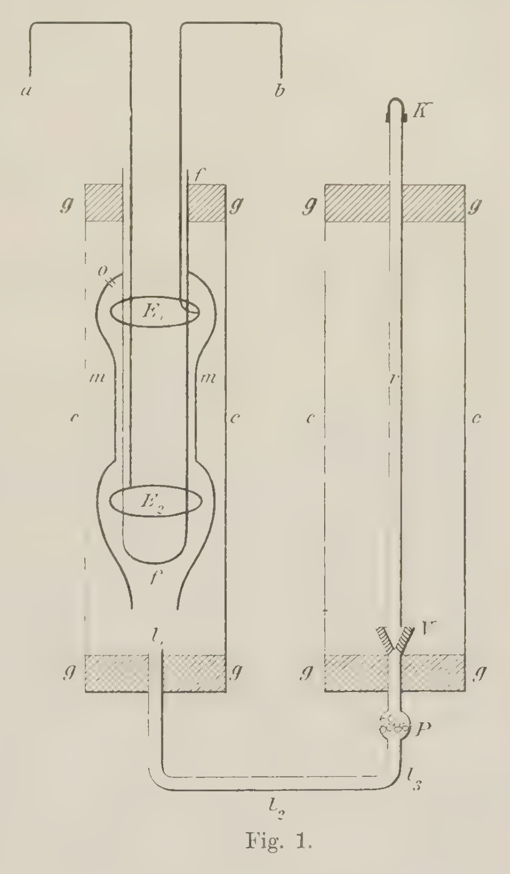


Fig. 1.

Die kleine Kugel *P* enthält ein dicht an die Wand anliegendes Stück feinmaschiger Platingaze.

Der obere Gummipfropfen *g g* des linken Cylinders ist gleichfalls durchbohrt und wird von dem Stiel einer Tauchelektrode, von welcher sogleich die Rede sein wird, durchsetzt. Es ist somit möglich, in den linken Cylinder eine Tauchelektrode einzuführen unter völligem Abschluss des Cylinders.

Die Tauchelektrode war nach Kohlrauschs Angabe[1]) gemacht; sie war indessen viel kleiner als die von Kohlrausch beschriebene, damit sie ganz in dem Cylinder untergebracht werden konnte. Statt der Doppelkapillaren benutzte ich bei der Herstellung zwei sehr dünne Glasröhren, welche dann weiter mit Quecksilber angefüllt und mit Zuleitungsdrähten *a* und *b* versehen wurden. Die Platinierung der Elektrode wurde mit der Lummer-Kurlbaumschen[2]) Lösung ausgeführt.

Bringt man, indem man l_2 kürzer nimmt, als in der Figur gezeichnet ist, die beiden Cylinder *c c* und *c c* ganz nahe aneinander und

[1]) Wied. Ann. **51**, 346 (1894) oder Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig 1898) S. 19.

[2]) Wied. Ann. **60**, 315 (1894); auch Verhandl. der phys. Gesellsch. 1895, oder Kohlrausch und Holborn, loc. cit. S. 9.

hält sie mit einem Gummiband aneinander, so erhält man einen sehr kompendiösen Apparat, der sich äusserst bequem handhaben lässt.

3. Die Ausführung der Bestimmung einer Umwandlungstemperatur soll nun an einem Beispiel, dem Zinksulfat, das bei etwa 39° eine Molekel Krystallwasser verliert, näher beschrieben werden. Da diese Temperatur durch verschiedene andere Methoden festgelegt worden ist, eignet sich dieses Beispiel besonders gut zum Vergleich der Genauigkeit der neuen Methode.

Das benutzte Zinksulfat (Merck) war sehr rein; ich hatte dasselbe Präparat früher zur Herstellung von Clarkelementen benutzt und deren E. K. vollständig übereinstimmend mit den Angaben der Reichsanstalt gefunden.

In den Cylinder auf der rechten Seite wird festes Salz und etwas Wasser gegeben [1]). Die Tauchelektrode wird entfernt, der Pfropfen *f* durch einen anderen ersetzt.

Der ganze Apparat wurde nun auf die Axe eines Schüttelapparates nach Noyes [2]) gesetzt, welcher sich in einem Thermostaten befand. Das Schütteln wurde mittels eines Heinricischen Heissluftmotors während fünf Stunden fortgesetzt [3]). Die Temperatur wurde durch einen elektrischen Regulator [4]) konstant gehalten, d. h. die grösste Schwankung innerhalb fünf Stunden war 0·05°.

Nachdem das Schütteln beendet war, wurde der obere Teil des Apparates etwas oberhalb der Wasserfläche im Thermostaten gehoben, die Tauchelektrode, welche inzwischen vorgewärmt war, eingesetzt und die Glaskappe *K* entfernt.

Man lüftet den Verschluss *V* und presst mit einem Handgebläse am oberen Ende von *r* etwas Luft in den Cylinder, in welchem sich die gesättigte Lösung befindet.

Dieselbe tritt nun in den Cylinder der Tauchelektrode (der Gummipfropfen soll dort anfangs nicht zu fest aufgesetzt sein!). Krystalle werden von der Platingaze zurückgehalten; die Filtration ist notwendig,

[1]) Gutes destilliertes Wasser ist natürlicherweise für diese Zwecke ausreichend. Da ich solches, für Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, zur Hand hatte, habe ich dasselbe benutzt.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892). Nachdem das Schütteln beendet war, und der Schüttelapparat also nicht mehr arbeitete, wurde das Wasser im Thermostaten mittels einer kleinen Schiffsschraube gerührt.

[3]) Nach sechzehnstündigem Schütteln wurde dasselbe Resultat erhalten als nach fünf Stunden. Die lange Sättigungsdauer dürfte wohl der grossen Viskosität der gesättigten Zinksulfatlösungen zuzuschreiben sein.

[4]) Diese Zeitschr. **27**, 78 (1898).

da, wie ich in meiner Abhandlung: „Über den inneren Widerstand der Normalelemente"[1]), gezeigt habe, die Gegenwart derselben den Widerstand in unregelmässiger Weise beeinflusst.

Ist die gesättigte Lösung bis etwas unterhalb O (der Öffnung, durch welche die Luft in der Tauchelektrode entweicht) gestiegen, so wird V verschlossen und der Pfropfen f fest aufgedrückt; es wird dann sofort zur Messung des Widerstandes bei der Temperatur der Sättigung geschritten.

Dieselbe wurde in bekannter Weise nach Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt.

Soll dieselbe Flüssigkeit für weitere Bestimmungen bei anderen Temperaturen benutzt werden, so wird nach beendigter Widerstandsbestimmung die Tauchelektrode entfernt, statt f ein Pfropfen mit Glasrohr aufgesetzt, V und K gelüftet und die Flüssigkeit mit dem Gebläse nach rechts gepresst.

Nachdem V, K und der Cylinder links geschlossen sind, kann man eine neue Bestimmung machen. Vollständige Reinigung des Apparates ist indes mehr zu empfehlen, da beinahe immer Spuren der gesättigten Lösung im linken Gefäss hängen bleiben. Die Tauchelektrode muss jedenfalls jedesmal gründlich gereinigt werden, was durch Abspülen mit Wasser und Durchsaugen von trockner Luft sehr leicht gelingt.

4. Ich gebe nachstehend die Resultate der Messungen, und zwar einfach die direkt mit der Tauchelektrode gemessenen Widerstände der betreffenden gesättigten Lösungen bei den angegebenen Temperaturen. Die benutzten Thermometer sind alle mit einer Normale von der Reichsanstalt verglichen worden; die Temperaturen sind also korrigierte.

Will man die gemessenen Widerstände in Leitfähigkeiten im üblichen Masse ausdrücken, so sei erwähnt, dass die Widerstandskapazität der benutzten Tauchelektrode bei 18·0° mit $^1/_2$-norm. $NaCl$ bestimmt und mit $^1/_2$-norm. KCl kontrolliert worden ist. Es wurde gefunden:

Bei 18·0°:

	Verhältnis
Der Widerstand von $^1/_2$-norm. $NaCl$ ergab sich zu 239·55 Ω	1·263
Der Widerstand von $^1/_2$-norm. KCl ergab sich zu 189·6 Ω	
Nach Kohlrausch	$\frac{95 \cdot 8}{75 \cdot 7} = 1 \cdot 265$

Die Kapazität der Tauchelektrode stellte sich auf $\frac{95 \cdot 8}{2} 189 \cdot 6 = 9077$.

Durch eine kleine Überschlagsrechnung überzeugt man sich leicht, dass diese Kapazität im Temperaturintervall $-5°$—$70°$ keine Änderung erfährt, welche in Rechnung zu ziehen wäre.

[1]) Diese Zeitschr. **28,** 723 (1899).

Tabelle 1.

Temperatur	Widerstand der Lösung, gesättigt in Bezug auf $ZnSO_4 . 7\,H_2O$	Widerstand der Lösung, gesättigt in Bezug auf $ZnSO_4 . 6\,H_2O$
— 5·0°	445·9	524·1
0·0	384·2	452·2
5·0	337·0	396·3
9·0	305·7	360·3
15·0	271·6	315·5
25·0	236·4	274·2
30·0	225·1	248·8
35·0	218·5	228·3
39·0	215·0	215·0
45·0	—	200·1
50·0	—	191·1

Tragen wir die Temperatur als Abscissen, die zugehörigen Widerstände als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so

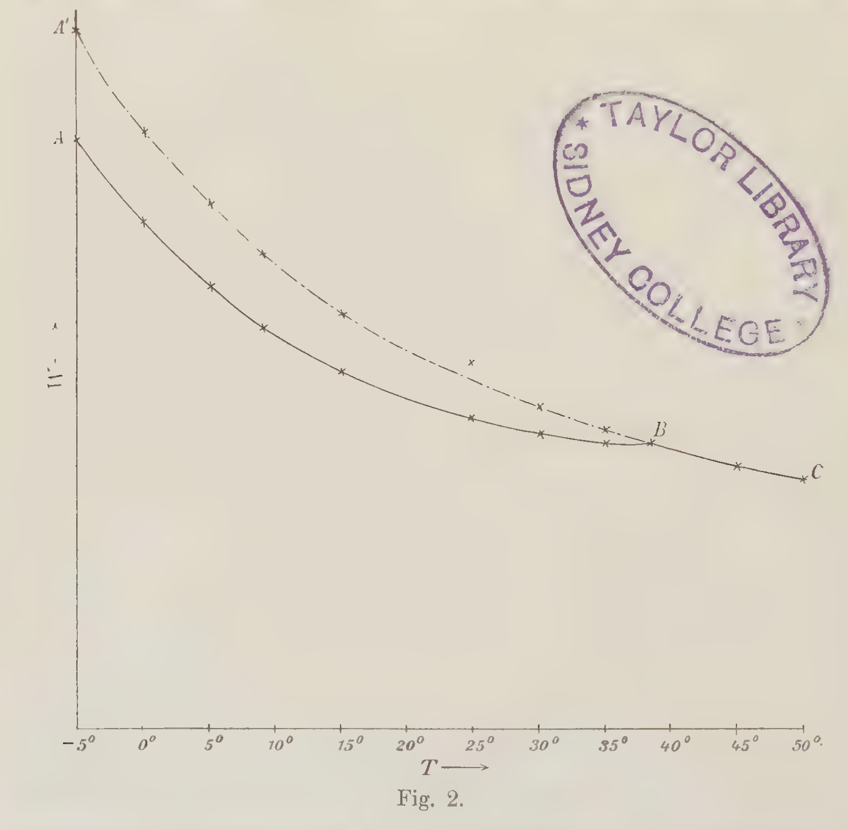


Fig. 2.

entstehen die Kurven in Fig. 2. Der Schnittpunkt *B* derselben ist die gesuchte Umwandlungstemperatur 39·0°.

5. Es sei hier noch kurz einiges über die Darstellung der metastabilen Lösungen, d. i. also der Lösungen des $ZnSO_4.6H_2O$ zwischen — 5° und 39·0° mitgeteilt. Erst nach vielen Vorversuchen gelang es mir, eine Arbeitsmethode ausfindig zu machen, welche es ermöglicht, zu jeder Zeit diese Systeme in beliebiger Menge zu erhalten.

Löst man bei etwa 60° soviel Zinksulfat in Wasser, dass die Lösung bei dieser Temperatur nahezu gesättigt ist, und lässt die verschlossene Flasche, in welcher sich die Lösung befindet, mit dem Thermostaten (einem kupfernen Behälter von etwa 25 Litern Inhalt) langsam abkühlen, so gelingt es nicht bei niederen Temperaturen, das System $ZnSO_4.6H_2O$ als Bodenkörper zu erhalten. Erst als ich auf das Wasser des Thermostaten eine Schicht Paraffinöl brachte, wodurch die Abkühlung sehr bedeutend verlangsamt wurde, gelang es regelmässig, das verlangte System zu erhalten. Selbst bei — 5° bleibt es tagelang bestehen, so dass ich Löslichkeitsbestimmungen in der gewöhnlichen Weise (5 Stunden schütteln) damit ausführen konnte.

Auch in dem beschriebenen Apparate (Fig. 1) liess sich das metastabile System sehr gut handhaben; Keime des stabilen Systems müssen dann natürlicherweise dem Apparat ferngehalten werden.

6. Vergleichen wir die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte der Umwandlungstemperatur des Zinksulfats miteinander, so entsteht folgende Übersicht:

Methode	Umwandlungstemperatur
Mit dem Umwandlungselement dritter Art[1]	38·75°
Dilatometrisch[2]	38·50
Durch Löslichkeitsbestimmung[3]	39·90
Durch Widerstandsbestimmung	39·0

Anwendung der beschriebenen Methode auf das Studium der Daniellschen Kette.

1. Der innere Widerstand des Daniellelements ist im Jahre 1883 von W. H. Preece einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden[4]. Er führte seine Bestimmungen an zwei verschiedenen Elementen aus. In dem einen befand sich eine bei 14° gesättigte Zinksulfatlösung und eine bei allen Temperaturen gesättigte Lösung von Kupfersulfat.

---

[1]) Jaeger, Wied. Ann. **63**, 354 (1897). Cohen, diese Zeitschr. **25**, 300 (1898).
[2]) Cohen, loc. cit.
[3]) Callendar und Barnes, Roy. Soc. **42**, 117 (1897).
[4]) Proceedings of the Royal Society of London **35**, 48 (1883).

In dem anderen Element waren beide Lösungen bei etwa 10° gesättigt. Bei näherer Betrachtung wird indes den mitgeteilten Resultaten der Boden völlig entzogen.

Auf Seite 51 der Abhandlung heisst es: „The solution of copper sulphate was saturated at all temperatures (that is to say, the cristalls of copper sulphate were always present in the solution) and the solution of zinc sulphate was kept the same, or nearly the same in strenght, (that is, the solution was saturated at about 14° C.).“ Erst in den letzten Jahren hat man eingesehen, wie schwierig es ist, vollständig gesättigte Lösungen eines Salzes bei bestimmter Temperatur herzustellen. Wenn die Bedingungen günstig sind, so wird doch zur Sättigung mehrstündiges Schütteln des feingepulverten Salzes mit dem Lösungsmittel erfordert. Bei der Versuchsanordnung von Preece, bei welcher „the liquid or liquids in the cell were stirred up from time to time so as to obtain, as far as possible, the true temperature of the cell“, ist von einer Sättigung nicht die Rede. Die Menge des bei einer bestimmten Temperatur in Lösung gegangenen Salzes ist hier lediglich von zufälligen Verhältnissen abhängig geworden.

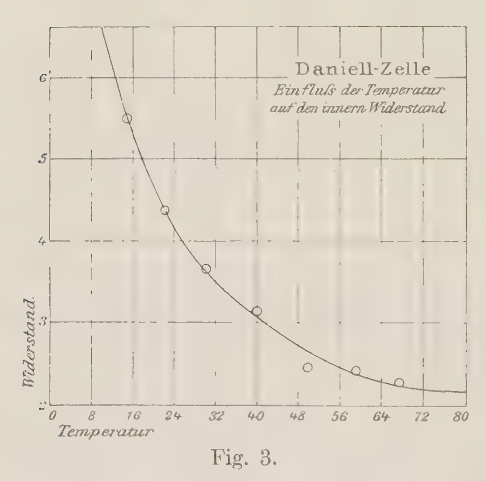


Fig. 3.

Ein zweiter Umstand entzieht den Messungen ihren Wert: die beiden Flüssigkeiten im Element hatten während der Widerstandsbestimmung verschiedene Temperatur. Die Differenzen stiegen bis 17°. Das Mittel dieser Temperaturen wurde als die wahre Temperatur des Elementes angenommen. Dass bei der grossen Empfindlichkeit des Widerstandes von Elektrolyten für Temperaturänderungen in dieser Weise keine richtigen Ergebnisse erzielt werden konnten, erheischt keinen weiteren Nachweis.

2. Carhart zitiert in seinem Werke: „Primary Batteries“[1]) (1891 und 1899) die Arbeit von Preece ohne weitere Bemerkung; er hat indes den inneren Widerstand des Daniellelements einer neuen Unter-

[1]) Boston, bei Allyn & Bacon. In dem soeben erschienenen Neudruck des Buches (1899) ist der betreffende Paragraph (27) unverändert stehen geblieben.

suchung unterzogen, die von Schoop in der deutschen Bearbeitung des Werkes mitgeteilt worden ist [1]).

Carharts Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle, sowie in der Kurvenskizze (Fig. 3), welche ich der genannten deutschen Bearbeitung entnehme.

Tabelle 2.

Änderung des inneren Widerstandes eines Daniellelementes mit der Temperatur.

Temperatur des $CuSO_4$	Temperatur des $ZnSO_4$	Mittel	Mittlerer innerer Widerstand
14·8°	15·2°	15·0°	5·45
22·5	21·5	22·0	4·42
31·0	29·0	30·0	3·72
41·0	39·0	40·0	3·12
50·7	49·2	49·9	2·40
60·8	59·0	59·9	2·37
68·5	67·5	68·0	2·30

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass Carhart bei der Konstruktion der Kurve, welche den Widerstand als Temperaturfunktion darstellen soll, den bei etwa 50·0° gefundenen Wert des Widerstandes nicht benutzt hat. Hierfür giebt er keinen Grund an.

Beim Betrachten der Kurve drängt sich leicht die Überzeugung auf, dass es sich hier nicht um eine, kontinuierlich verlaufende, Kurve handelt, sondern um zwei gesonderte, welche sich in der Nähe des nicht benutzten Punktes schneiden. Von dieser Temperatur an ist der Temperaturkoëffizient der betreffenden Funktion ein viel kleinerer als unterhalb derselben.

3. Carhart hat seine Messungen an einem Element ausgeführt, das gesättigte Kupfersulfatlösung und eine 5 %ige Zinksulfatlösung enthielt [2]). Der Knick in der Kurve in Fig. 3 könnte seine Ursache finden in einer Umwandlung, welche das als Bodenkörper im Element vorhandene Kupfersulfat bei einer bestimmten Temperatur erlitten hätte.

Es soll inzwischen bemerkt werden, dass die Kurve in Fig. 3 faktisch entstanden ist durch Summierung von drei Werten, und zwar:

1. Widerstand der gesättigten Kupfersulfatlösung,
2. Widerstand der 5 %igen Zinksulfatlösung,
3. (Widerstand der eventuell benutzten Membran, resp. Thonzelle) [3]).

[1]) Die Primär-Elemente (1895) bei Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale. Siehe dort das Vorwort von Schoop.

[2]) Vergl. Seite 31 der englischen Ausgabe, Seite 33 der deutschen Bearbeitung.

[3]) Benutzt man ein Flemingsches Daniellelement, so handelt es sich nur um die unter 1. und 2. genannten Widerstände.

Auf Genauigkeit kann jedenfalls auch die von Carhart gegebene Kurve keinen Anspruch machen, da auch bei seinen Versuchen die Lösungen verschiedene Temperatur besassen, wenngleich die Temperaturdifferenzen (höchstens 2 Grad) bedeutend geringer sind, als bei Preece.

4. Ich habe nun unter Anwendung der oben beschriebenen Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen nach einer Umwandlung des Kupfersulfats ($CuSO_4 . 5 H_2O$) gesucht.

Weiter wurde bei den nämlichen Temperaturen, bei welchen der Widerstand der gesättigten Lösungen des Kupfersalzes gemessen wurde, der Widerstand einer 5 %igen Zinksulfatlösung ermittelt.

Aus den erhaltenen Werten kann dann der Verlauf des inneren Widerstandes des Daniell konstruiert werden.

Die beschriebene Methode hat hier den Vorteil, dass sie nicht nur einen eventuell bestehenden Umwandlungspunkt zu Tage fördert, sondern zu gleicher Zeit die Widerstände der gesättigten Lösungen liefert, welche wir zur Kenntnis der Kurve kennen wollen. Im voraus sei bemerkt, dass ein Knick in der Widerstandskurve des Daniell nicht mit einer eventuellen Umwandlungstemperatur des Kupfersulfats zusammenzufallen braucht. Bei der Festlegung der Widerstandskurve des Elementes handelt es sich ja um die Summierung von zwei Ordinaten; eine Verschiebung und Änderung in der Grösse des Knickes ist also im allgemeinen zu erwarten.

5. Die Löslichkeitsbestimmungen des Kupfersulfats von Mulder[1]), sowie diejenigen von Patrick und Aubert[2]) ergeben zwischen 0° und 100° kontinuierlich verlaufende Kurven; dieselben weisen somit nicht auf eine Änderung des Bodenkörpers in diesem Intervall.

Etard giebt in seinen „Untersuchungen über gesättigte Lösungen"[3]) an, dass die Löslichkeitskurve von $CuSO_4 . 5 H_2O$ in der Nähe von etwa 55° eine plötzliche Richtungsänderung zeigt. Es soll dort ein Salz $3 CuSO_4 . 4 CuO . 12 H_2O$ entstehen. Wo nun im allgemeinen Etards Löslichkeitsbestimmungen die Kritik in hohem Masse herausfordern, da in manchen Fällen Fehler bis 15 % nachgewiesen worden sind[4]), schien auch in dieser Richtung eine Neubestimmung erwünscht.

[1]) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864.

[2]) Transactions of Kansas Acad. of Science 19. 1874.

[3]) Compt. rend. **104**, 1604 (1897). Ann. Chim. Phys. (7) **2**, (1894); **3**, (1894).

[4]) Siehe Mylius und Funk, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897). Ph. Kohnstamm und Ernst Cohen, Wied. Ann. **65**, 449ff. (1898). R. Dietz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 240 (1899).

O. Lehmann[1]) sagt über den Kupfervitriol: „Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert derselbe, wie bekannt, in den schönen grossen asymmetrischen Krystallen, bei höherer Temperatur erhielt ich dagegen Krystalle

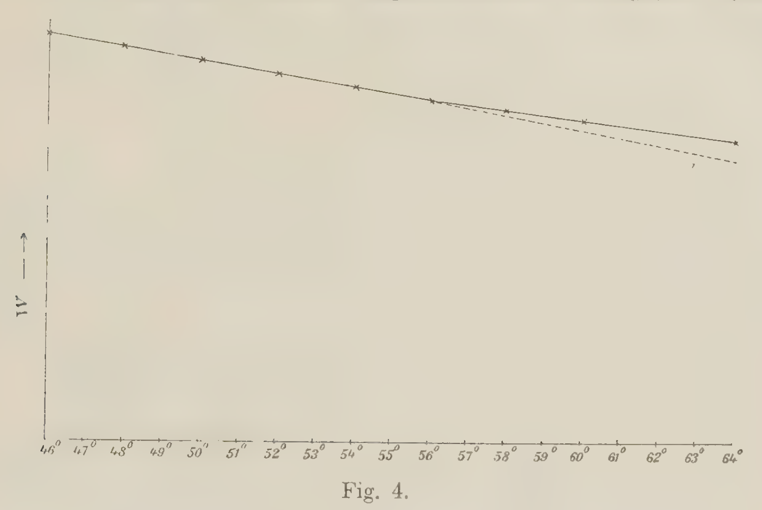


Fig. 4.

von ganz anderem Aussehen, welche sich beim Abkühlen in erstere umwandelten. Beim Erwärmen schritt die Umwandlung wieder rückwärts."

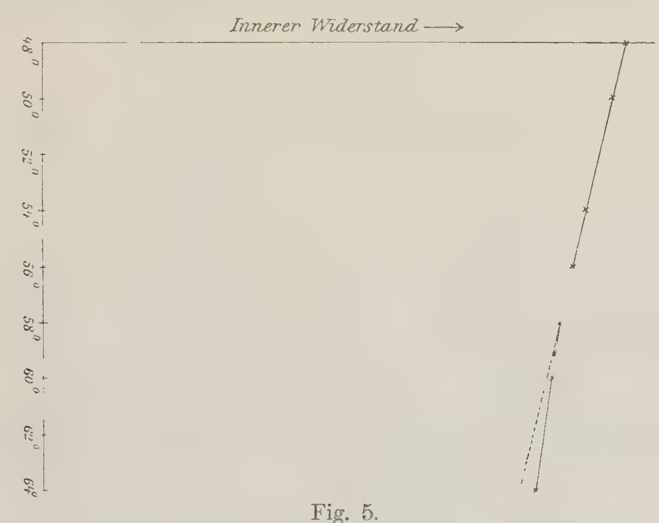


Fig. 5.

6. Das benutzte Kupfersulfat (Merck, pro analysi) wurde nach Krauch[2]) auf seine Reinheit untersucht, nachdem es zweimal umkrys-

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 112. Auch Molekularphysik **1**, 179.

[2]) Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 3. Auflage.

tallisiert worden war. Sodann wurden mit dem oben beschriebenen Apparat die Widerstände der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen ermittelt. Die Sättigungszeit betrug 5 Stunden. Fig. 4 zeigt die erhaltenen Kurven. Es ist ein Knick bei etwa 56° vorhanden, somit in völliger Übereinstimmung mit Etards Versuchen. Die Tabelle 3 enthält die gefundenen Widerstände.

Die Widerstände der 5 %igen Zinksulfatlösung wurden gleichfalls mit der Tauchelektrode gemessen (siehe Tabelle 4).

Durch Summierung der Widerstände der $CuSO_4$- und $ZnSO_4$-Lösung bei den nämlichen Temperaturen erhält man ein Bild des Verlaufes des inneren Widerstandes des Daniellelements mit der Temperatur (Tabelle 5, Fig. 5).

Tabelle 3.

Temperatur	Widerstand der gesättigten Kupfersulfatlösungen in Ω
46.0°	107.7
48.0	104.1
50.0	100.3
52.0	96.7
54.0	93.5
56.0	89.9
58.0	87.3
60.0	84.9
64.0	80.5

Tabelle 4.

Temperatur	Widerstand der 5 %igen Zinksulfatlösung in Ω
48.0°	316.1
50.0	308.7
54.0	294.8
56.0	288.0
58.0	281.6
60.0	276.7
64.0	266.7

Der Verlauf des Widerstandes verdünnter Zinksulfatlösungen ist seinerzeit von Beetz bestimmt worden[1]). Auch er findet eine starke Abnahme des Temperaturkoëffizienten bei höherer Temperatur. Die hier ermittelte Kurve schliesst sich derjenigen, welche von Beetz für eine 7.73 %ige Zinksulfatlösung gefunden wurde, nahe an[2]).

---

[1]) Pogg. Ann. **117**, 1 (1862).

[2]) Loc. cit. Seite 9.

Tabelle 5.

Temperatur	Innerer Widerstand des Daniellelementes in Ω
48.0°	420.2
50.0	409.0
54.0	388.3
56.0	377.9
58.0	368.9
60.0	361.6
64.0	347.2

Die Kurve in Fig. 5, welche mit diesen Zahlenwerten konstruiert worden ist, zeigt einen Knick bei 56°. Von dort an wird der Temperaturkoëffizient des inneren Widerstandes bedeutend kleiner, d. h. er fällt von 5.2 auf 3.6 herab. Praktisch fällt der Knick zufälligerweise mit demjenigen in der Widerstandskurve des Kupfersulfats zusammen (vgl. Fig. 4).

Die von Carhart (siehe Fig. 3) gezogene Kurve entspricht also nicht den Thatsachen. Der bei der Konstruktion unbenutzt gelassene Punkt gehört zur Widerstandskurve, welche aus zwei Teilen besteht, die sich in der Nähe von 56° schneiden. Dass von dieser Temperatur an der Temperaturkoëffizient des inneren Widerstandes kleiner ist als unterhalb derselben, geht auch aus Carharts Versuchen hervor und ist in Übereinstimmung mit meinen Bestimmungen.

Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Es ist eine neue Methode ausgearbeitet worden, welche gestattet, durch Messung von Widerständen (resp. Leitfähigkeiten) Umwandlungstemperaturen zu bestimmen.

2. Diese Methode wurde dazu benutzt, den inneren Widerstand der Daniellschen Kette bei verschiedenen Temperaturen zu studieren. Es wurde gezeigt, dass a) Preeces Untersuchungen über diesen Gegenstand zu falschen Resultaten geführt haben, b) dass Carharts Deutung der von ihm erhaltenen Ergebnisse gleichfalls falsch ist, dass aber seine Versuche, wie die von mir ausgeführten, sich vollständig an die Auffassungen anschliessen, welche wir gegenwärtig über den Gegenstand haben.

Amsterdam, Chemisches Universitätslaboratorium,
Januar und April 1899.

Obgleich ich niemals den Vorzug gehabt habe, ein Schüler von Prof. van't Hoff im engeren Sinne des Wortes gewesen zu sein, freue ich mich doch besonders, dass von den mannigfaltigen Arbeiten, mit denen seine früheren Schüler seinen Gedenktag feiern, zwei aus meinem Laboratorium stammen. Es ist mir eine wahre Freude gewesen, Herrn Estreicher und Herrn Donnan mit Rat und That unterstützen zu können, um so mehr, als ihre Arbeiten zum Ruhm ihres hochverehrten Lehrers ausgeführt worden sind. Dass er noch durch viele Jahre leben und streben möge, ist der herzliche Wunsch seines Freundes und Bewunderers

W. Ramsay.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium im Wasser.

Von

Tadeusz Estreicher.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der unlängst entdeckten einatomigen Gase verspricht in manchen Fällen ein sehr lehrreiches und helles Licht auf die allgemeinen Gesetze, jene Eigenschaften betreffend, zu werfen, da, angesichts der völligen, wie es scheint, Abwesenheit chemischer Reaktionsfähigkeit, diese neuen Körper berufen sind, uns rein physikalische Erscheinungen, die von der chemischen Verwandtschaft nicht beeinflusst sind, darzubieten. Eine solcher Erscheinungen ist die Löslichkeit der Gase im Wasser. Sie steht offenbar in gewisser Beziehung zu der Verdichtbarkeit, wenn auch das Gesetz, welches diese Beziehung ausdrückt, nicht bekannt ist; zur Erforschung desselben würden sich aus obigen Gründen die neuen Gase besonders eignen, und als ein Schritt in dieser Richtung können die weiter unten angegebenen Löslichkeitsbestimmungen gelten, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Ramsay ausgeführt habe.

Der Apparat, der mir dazu gedient hat, ist im Prinzip dem in Ostwalds Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, auf S. 207 abgebildeten und beschriebenen Apparate gleich; seine jetzige Gestalt verdankt er Herrn Dr. Travers. Dieser Apparat verdient in mehreren Richtungen den Vorzug vor der ursprünglichen Form; er ist, soweit er mit dem Gase in Berührung steht, aus einem Stück Glas hergestellt, lässt sich in einem Wasserbade von konstanter Temperatur bequem unterbringen; die Schüttelvorrichtung erlaubt ein sehr kräftiges Durchmischen des Wassers und des Gases.

Der ca. 50 cm hohe und ca. 30 cm weite Becher *BB* ist mit einem hölzernen Deckel *DD* versehen, der mehrmals zur Aufnahme der Teile des Apparates durchlöchert ist, und ausserdem die Schüttelvorrichtung, sowie einen starken, in der Figur nicht ersichtlichen Messingstab trägt, der zur Befestigung der Gasbürette *A* dient. Die Bürette bestand aus einer mit Millimetereinteilung versehenen, ca. 1 cm Durchmesser im Lichten haltenden Glasröhre; sie war sorgfältig kalibriert, wodurch sowohl ihr ganzes Volumen, wie dasjenige zwischen einzelnen Teilstrichen, bekannt war. Oben war sie mittels des Zweiweghahnes *H* einerseits mit dem zur Einführung des zu untersuchenden Gases dienenden Siphon *S*, andererseits durch die spirale Kapillare *K* mit der Absorptionskugel *Ak* verbunden, wobei je nach der Stellung des Hahnes beliebig die eine oder die andere Verbindung hergestellt werden konnte. Mittels des mit dem Hahn h_1 verschlossenen Schenkels konnte das Innere des Apparates behufs Evakuierung mit einer Töplerschen Quecksilberluftpumpe durch Anschmelzen verbunden werden. Die Spirale *K* bestand aus einem dünnen und biegsamen Glasrohr von ca. 2 mm Durchmesser; seine gewundene Gestalt erlaubte ein bedeutendes Verbiegen, ohne das Zerbrechen der Spirale befürchten zu müssen; dieses ermöglichte ein kräftiges Schütteln der Absorptionskugel mittels der Schüttelvorrichtung *Sv*. Diese bestand aus einem Dreifuss aus starkem (ca. 4 mm im Durchmesser) Kupferdraht, dessen Schenkel einerseits scharf zugespitzt und in den hölzernen Deckel eingeschlagen wurden (in der Figur sind nur zwei verzeichnet; der dritte steht hinter dem vertikalen und ist durch denselben verdeckt), andererseits aber unten zusammentrafen, wo ein in diesem Scheitel befestigter Stift *St* als Drehaxe für den Schüttelhebel *Sh* diente. Der Schüttelhebel war am unteren Ende mit einem Stück ausgeschnittenen Messingrohres *m* versehen, in welches der Hals der Absorptionskugel, dicht unter dem Hahne h_2 hineinpasste, wo er noch durch Umbinden mit Kupferdraht und Bindfaden festgehalten wurde. Oben endete der Schüttelarm in eine umgebogene Handhabe, die durch

einen aufgelegten Finger leicht bewegt werden kann, wobei der obere Teil des Schüttelarmes in dem Schlitz *ss* vertikal zur Zeichnungsebene

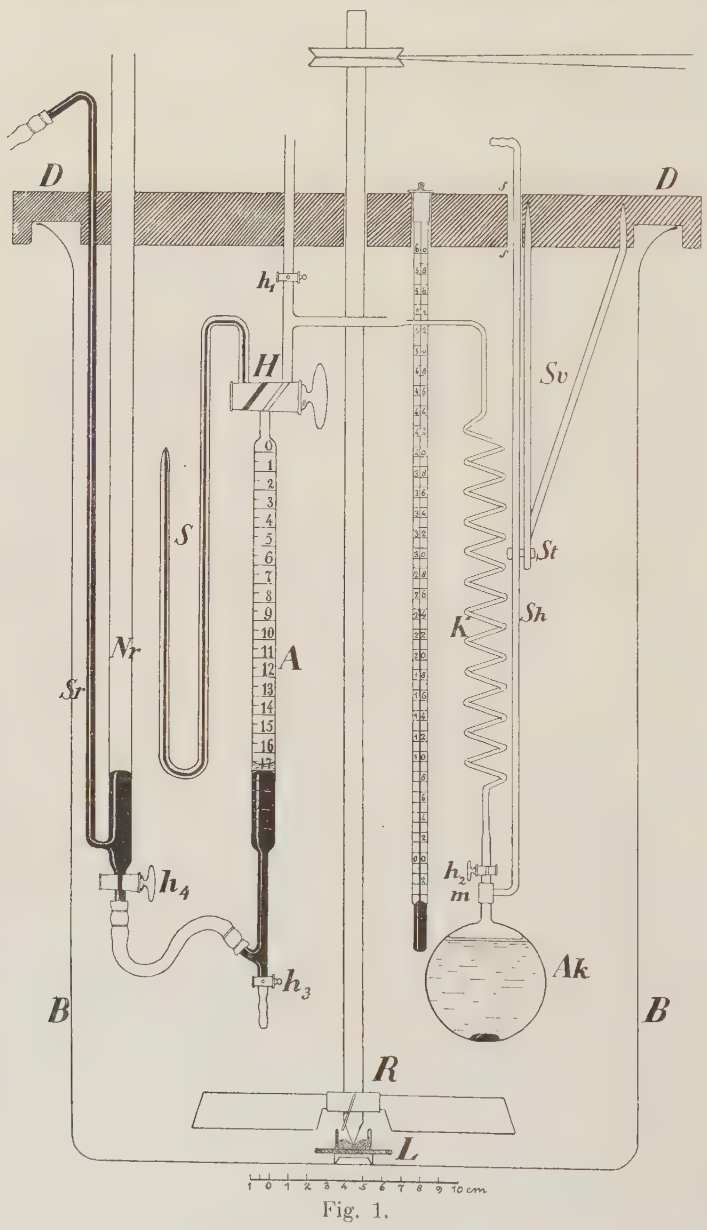


Fig. 1.

hin und her geht, und die Absorptionskugel auf solche Weise geschüttelt wird.

Der untere Teil der Bürette *A* hat zwei Schenkel, deren einer mit dem Hahne h_3 versehen ist, der andere zur Verbindung mit dem Niveaurohr *Nr* dient. Der erstere dient zum Senken des Quecksilberniveaus der Bürette beim provisorischen Evakuieren des Apparates, nach der Art der Geisslerschen Luftpumpe, wobei jener Schenkel mittels eines über 1 m langen Druckschlauches mit einem Quecksilberreservoir verbunden wird, der gesenkt oder gehoben werden kann; durch entsprechendes Drehen des Hahnes *H* treibt man die Luft successive durch das Siphonrohr *S* nach aussen; der Hahn h_4 des Niveaurohres ist während dessen geschlossen, und der die beiden Teile verbindende Druckschlauch ebenfalls luftfrei gemacht.

Das Niveaurohr *Nr* hat ein Seitenrohr *Sr*, welches oben gebogen und mittels eines Druckschlauches mit einem Quecksilberreservoir verbunden ist; durch Heben oder Senken desselben kann man das Niveau des Quecksilbers sowohl im Niveaurohr wie in der Bürette von ausserhalb des Bades mit Leichtigkeit regulieren.

Zum Apparate gehört schliesslich ein Ostwaldscher Toluolthermoregulator, der in der Zeichnung weggelassen wurde, ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer und ein vierflügeliger Rührer *R*, dessen untere eiserne Spitze in einem messingenen Lager *L* läuft, das obere Ende aber eine Schnurrolle besitzt, die von einem Heissluftmotor angetrieben wird.

Die Messungen wurden auf folgende Weise durchgeführt: Zuerst wurde die Absorptionskugel, deren Volum durch Auswägen mit Wasser vorher bestimmt wurde, evakuiert (wobei die Kapillare oberhalb des Hahnes h_2 etwa 3 cm lang abgeschnitten war) und gewogen; dann, nach dem Einführen von einigen Gramm Quecksilber, wurde von neuem evakuiert und gewogen, was die Menge des Quecksilbers ergab; schliesslich wurde die Kugel bis zum Hahn mit Wasser gefüllt und wieder gewogen, was das vorher schon bekannte Volum zu kontrollieren erlaubte. Jetzt wurde die Kapillare mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung gesetzt und in ein Bad von kochendem Wasser eingetaucht; bald fing das Wasser in der Kugel zu kochen an und verlor die gelöste Luft, wovon man sich dann durch den metallischen Klang des abgekühlten Wassers überzeugen konnte. Nachdem also etwa 10 bis 20 ccm verdampft waren, wurde der Hahn geschlossen und die Kugel abkühlen gelassen. Das nun ermittelte Gewicht erlaubte, die Menge des zurückbleibenden Wassers zu bestimmen. In den Löslichkeitsbestimmungen an Argon und Helium betrug das Volumen der Kugel $95\frac{1}{2}$ ccm, bezw. 85 ccm, das des zurückbleibenden Wassers 78 ccm, bezw. 74 ccm. Jetzt wurde die Kugel an die Spirale angeschmolzen und das Innere der Bürette und der Spirale

durch Anschmelzen an eine Töplersche Quecksilberluftpumpe evakuiert; währenddessen waren die Hähne h_3 und h_4 selbstverständlich verschlossen. Nachdem dieses geschehen war, wurden die Hähne H und h_1 geschlossen, der Hahn h_4 gelinde geöffnet, wodurch das Quecksilber in der Bürette langsam bis zum Hahn H stieg; das Siphonrohr wurde in eine pneumatische Quecksilberwanne getaucht und über das offene und zu einer feinen Spitze ausgezogene Ende des mit Quecksilber vorher gefüllten Rohres ein Röhrchen mit dem zu untersuchenden Gase gestülpt. Durch Senken des Quecksilberreservoirs, welches mit dem Niveaurohr verbunden war, konnte das Gas in das Innere der Bürette hineingesaugt werden; nachdem dieses geschehen war, wurde das Siphonrohr wieder mit Quecksilber gefüllt, und der Deckel, der bis jetzt mit der ganzen Vorrichtung auf einem speziellen Stativ ruhte, auf den Becher gelegt, wodurch der Apparat in das Bad von einer konstanten Temperatur getaucht wurde. Nachdem alle Teile diese Temperatur angenommen haben, wurde das Niveau des Quecksilbers sowohl in der Bürette wie im Niveaurohr auf gleiche Höhe gebracht, was mittels des Fadenkreuzes eines Fernrohres festgestellt wurde; in der Zeichnung sind diese beiden zu beobachtenden Rohre weit voneinander entfernt, in Wirklichkeit aber waren sie dicht nebeneinander, was das Ablesen mittels des Fernrohres bedeutend erleichterte. Nachdem man die Höhe des Quecksilbers, die Badtemperatur und den korrigierten Barometerstand niedergeschrieben, wurde der Hahn H so gestellt, dass die Bürette mit der Spirale in Verbindung gesetzt wurde; infolgedessen trat das Gas aus der Bürette in die Spirale, und es war eine neue Einstellung des Niveaus erforderlich, um in beiden Röhren den Quecksilbermeniskus auf gleiche Höhe zu bringen. Die Differenz der beiden Einstellungen erlaubte, das Volum des in die Spirale eingetretenen Gases, und mithin das der Spirale selbst zu bestimmen. Jetzt wurde der Hahn h_2 geöffnet, wodurch von neuem das Quecksilberniveau in die Höhe stieg; durch leichtes Schütteln der Kugel und gleichzeitiges Senken des Quecksilberreservoirs konnte man eine beliebige Menge Wasser aus der Kugel durch die Spirale in die Bürette hineinbringen, wobei das Gas feucht gemacht wurde. Nun schüttelte man die Kugel so lange, bis das Quecksilberniveau konstant wurde, was bewies, dass die Absorption zu Ende gekommen war; diese zuletzt abgelesene Quecksilberhöhe diente zur Berechnung des zurückbleibenden Gasvolumens.

Nachdem die Löslichkeit bei dieser Anfangstemperatur bestimmt wurde, wurde die Temperatur geändert, wodurch sich auch die Löslichkeit änderte. Da das Gas bei weitem leichter absorbiert als abgegeben

wird, wurde bei so einer Temperaturänderung immer das Quecksilberreservoir gesenkt, um durch Erniedrigen des Druckes einen Teil des Gases der Lösung zu entziehen; nachdem das Bad und die Kugel die erforderliche Temperatur konstant angenommen hatten, wurde der atmosphärische Druck wieder hergestellt, und durch Schütteln der Kugel die Absorption von neuem bewirkt, bis Niveaukonstanz eintrat. Da nach dem Schütteln immer ein Tropfen im Kugelhals hängen blieb, der infolge seiner kapillaren Spannung nicht erlaubte, den Druck in der Kugel und in der Bürette gleich zu machen, war es notwendig, durch Heben des Quecksilberreservoirs diesen Tropfen wieder in die Kugel hineinzublasen.

Was die Berechnung der Resultate anbelangt, so wurde sie nicht nach einer Formel ausgeführt, da es für die mehrmals bei verschiedenen Temperaturen zu wiederholende Rechnung vorteilhafter erschien, dieselbe stufenweise durchzuführen, wobei die Resultate sich einfacher und leichter kontrollierbar gestalteten.

Zuerst also wurde das angewendete Volumen des Gases berechnet, was aus einer Tafel, welche die Resultate der Kalibrierung enthielt, beinahe direkt abgelesen wurde. Um die Art und Weise der Berechnung zu veranschaulichen, sowie um die Kontrolle meiner Ergebnisse zu ermöglichen, will ich ein konkretes Beispiel durchführen, z. B. die Ermittelung der Löslichkeit des Heliums im Wasser von 25°.

Nachdem das Helium in die Bürette eingeführt und der Apparat in das Bad eingetaucht wurde, wurde die Temperatur des Bades (25·18°), die Höhe des Quecksilberniveaus (16·55) und der korrigierte Barometerstand notiert (762·3 mm). Nun wurde der Hahn H so gestellt, dass das Gas von der Bürette in die Spirale hineindrang, wobei das Quecksilber auf 14·43 stieg; die Temperatur und der Barometerstand sind dieselben geblieben. Ohne das Quecksilberreservoir zu heben, wurde jetzt der Hahn h_2 geöffnet, und das Gas trat in den leeren, nur vom Wasserdampfe gefüllten Raum oberhalb des Wassers in der Absorptionskugel; das Quecksilber stieg bedeutend in der Bürette, und, nachdem der Hahn H geschlossen wurde, wurden die beiden Quecksilberniveaus auf gleiche Höhe gebracht; sie waren jetzt auf der Höhe von 2·08 cm, in der Temperatur 25·10°; der Barometerstand blieb derselbe. Da es offenbar war, dass die genommene Heliummenge zu klein war, um mit ihr den ganzen Apparat zu füllen und alle Messungen durchzuführen, wurde der Apparat aus dem Bade herausgenommen, und eine neue Portion Helium in die Bürette hineingeführt, dann das Ganze wieder ins Bad hineingestellt und das Quecksilberniveau abgelesen; es war 9·46 in der Temperatur 25·0°, unter dem Drucke von 762·3 mm (korrig.). Jetzt wurde

der Hahn H wieder geöffnet, und die Quecksilberniveaus stiegen auf 9·06; nun wurde die Kugel mittels der Schüttelvorrichtung längere Zeit stark geschüttelt, wobei das Quecksilber allmählich bis auf 8·70 stieg, wo es konstant verblieb, sogar nach langem Schütteln. Das Gas war aber in dieser Phase in der Kugel in Berührung mit Wasser und deshalb feucht, während es in der Bürette noch trocken war; um im ganzen Apparat ein gleich mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas zu haben, wurde etwas Wasser aus der Kugel in die Bürette auf die oben angegebene Weise hineingeführt; die Säule des Wassers in der Bürette betrug 2·7 mm, was einen Druck gleich 0·2 mm Quecksilber ausübt. Es wurde weiter geschüttelt, und das Niveau verblieb konstant bei 8·77, in der Temperatur 25·00° und unter dem Drucke 762·3 mm, wobei das Quecksilberniveau in der Bürette, entsprechend der auf ihm lastenden Wassersäule, 0·2 mm unterhalb des Niveaus im Niveaurohr war.

Diese Ziffern erlauben, die Löslichkeit des Heliums im Wasser von 25·0° zu berechnen.

Durch Kalibrierung der Absorptionskugel bestimmte ich ihr Volum, welches 84·7153 ccm bei 25° betrug; das Gewicht des Wassers darin war 73·5771 g, das des Quecksilbers 10·7287 g, was 73·7931, bezw. 0·7927 ccm, entspricht. Infolge dessen war das Volumen des leeren Raumes in der Kugel gleich 10·1295 ccm in der Temperatur 25°. Das Volumen der ersten Portion Helium war das vom Hahn bis zum Punkte 16·55 der Teilung bei der Temperatur 25·18°, und dem Drucke 762·3 mm. Bei der Temperatur 25° würde dies, nach der Tabelle der Kalibrierung der Bürette, 13·7064 ccm betragen; die Wärmeausdehnung infolge von höherer Temperatur vergrössert dieses Volumen um $^1/_{20}$ cmm, eine durchaus zu vernachlässigende Quantität, umsomehr, als die Teilung auf der Bürette pro 0·1 mm an der Skala etwa 8 cmm entsprach, eine weitergehende Genauigkeit also nicht erreichbar war. Die obige Gasmenge, gemessen unter normalen Umständen, also bei 0° und 760 mm, war 12·5871 ccm. Davon aber verblieb in der Bürette, bevor die zweite Portion Helium eingeführt wurde, das Volum bis 2·08, was nach der Tabelle, und nach Reduktion auf 0° und 760 mm, 1·7679 ccm entsprach. Das zweite Volumen Helium war das vom Hahn bis 9·46, vermindert um 1·7679; dies war, bei 0° und 760 mm, 7·2686 — 1·7679 = 5·5007 ccm die beiden Portionen also, das ist die ganze angewendete Heliummenge, betrug 18·0878 ccm bei 0° und 760 mm. Nach der Absorption blieb das Volumen vom Hahn bis zum Punkte 8·77 auf der Skala zurück, sowie der Inhalt der Spirale und des freien Raumes in der Kugel; die Temperatur betrug 25·0°, der Barometerstand war 762·3 mm. In der Bürette

verblieb also nach der Tabelle 7·3497 ccm; das Volum der Spirale, vom Hahn H bis zum Hahn h_2 war gleich dem Volum vom Punkte 16·55 zum Punkte 14·43 in der Bürette, wie das oben angeführte Experiment lehrte, und dies ist gleich 1·7275 ccm; schliesslich das Volum des freien Raumes in der Kugel war, wie oben angegeben, 10·1295 ccm; das ganze unabsorbierte Volum also, die Summe dieser Zahlen, war 19·2067 ccm; die Temperatur des Gases war 25·0°, der Druck war der atmosphärische, vermindert um den Dampfdruck des Wassers: 762·3 – 23·5 = 738·8 mm[1]). Auf die normalen Verhältnisse reduziert, war das Volum gleich 17·1046 ccm, das absorbierte Volum war also gleich 18·0878 — 17·1046 = 0·9831 ccm. Da das Volum des Wassers in der Kugel 73·7931 ccm betrug, so war die Löslichkeit des Heliums unter dem Drucke 738·8 mm und der Temperatur 25° gleich 0·01332 Vol. in 1 Vol. Wasser. Unter dem Drucke 760 mm würde sich, entsprechend dem Henryschen Gesetze, mehr gelöst haben, und zwar beträgt der Absorptionskoëffizient 0·01371, was das endgültige Ergebnis der Rechnung ist.

Auf solche Weise habe ich die Löslichkeit von Helium und von Argon im Wasser in Temperaturintervallen von je 5° bestimmt, wobei die Temperaturen von 25° aufwärts durch Erhitzen des Bades hergestellt wurden, die von 20° abwärts durch Einwerfen von Eisstücken in das Badwasser. Auf diese Weise war es nicht möglich, die Temperatur 0° zu erhalten, wohl aber eine etwas höhere, bei Argon 1°, bei Helium 0·5°, so dass man die Löslichkeit bei 0° nur ein sehr kleines Stück graphisch zu extrapolieren hatte. Die folgenden Tabellen geben die erhaltenen Resultate an, wobei t die Temperatur, b den korrigierten Barometerstand, V das Volum des Wassers, v dasjenige des absorbierten Gases, s^{b-p} den Absorptionskoëffizient unter dem diesbezüglichen Barometerdruck minus Wasserdampftension, s^{760} denselben unter 760 mm Druck bedeutet.

---

[1]) Dies wurde als der Barometerdruck genommen, wobei die von Winkler (Ber. **24**, 89 (1891)) angewendete Korrektur nicht angenommen wurde. Winkler nimmt an, dass der Druck, unter welchem das Gas im Wasser gelöst wird, höher ist als der barometrische, da das Wasser auf dem Boden des Absorptionsgefässes noch von der ganzen Wassersäule gedrückt wird; da aber auf der Oberfläche nur der Barometerdruck herrscht, nimmt er als mittleren Druck im ganzen Gefäss den halben Druck der Wassersäule im Absorptionsgefäss. Da aber offenbar der Druck in so einem System überall gleichmässig sein muss, und zwar muss er dem niedrigsten, d. i. dem Barometerdruck, entsprechen, so scheint mir der Druck, den Winkler in Rechnung gezogen hat, also $b + {}^1/_2$ Wassersäule, um eben diese Korrektur zu hoch, was in seinem Falle ca. 13 cm Wasser oder ca. 10 mm Quecksilber entspricht. Nach Weglassung der Korrektur würden seine Löslichkeitsbestimmungen etwas höher ausfallen.

Argon.

t	b	V	v	$s^{b}-p$	s^{760}
0°	—	—	—	—	0·05780
1·00	764·9	77·3977	4·3432	0·05612	0·05612
5·00	765·0	77·3929	3·9241	0·05070	0·05080
10·00	765·3	77·4131	3·4857	0·04503	0·04525
15·00	762·4	77·4597	3·1321	0·04043	0·04099
20·00	757·6	77·5291	2·8619	0·03691	0·03790
25·00	766·7	77·6193	2·6346	0·03394	0·03470
30·00	760·6	77·7286	2·4279	0·03124	0·03256
35·00	757·1	77·8545	2·2371	0·02877	0·03053
40·00	758·3	77·9905	2·0678	0·02651	0·02865
45·00	756·4	78·1461	1·9237	0·02462	0·02731
50·00	747·6	78·3218	1·7343	0·02214	0·02567

Die Löslichkeit von Argon in Wasser von 12° war nach Ramsay[1]) 0·0394, bei 13·9° war sie 0·0405. Nach den obigen Bestimmungen würde die Löslichkeit 0·04375, bezw. 0·04145 betragen, was besonders im zweiten Falle eine sehr gute Übereinstimmung bietet.

Helium.

t	b	V	v	$s^{b}-p$	s^{760}
0°	—	—	—	—	0·01500
0·50	764·0	73·5842	1·0933	0·01486	0·01487
5·00	758·0	73·5777	1·0624	0·01443	0·01460
10·00	758·0	73·5969	1·0457	0·01421	0·01442
15·00	757·8	73·6410	1·0082	0·01369	0·01396
20·00	758·4	73·7072	0·9957	0·01351	0·01386
25·00	762·3	73·7931	0·9831	0·01332	0·01371
30·00	764·4	73·8968	0·9846	0·01332	0·01382
35·00	764·5	74·0167	0·9715	0·01313	0·01380
40·00	762·0	74·1469	0·9569	0·01291	0·01387
45·00	761·7	74·2937	0·9466	0·01274	0·01403
50·00	760·9	74·4608	0·9203	0·01236	0·01404

Die Löslichkeit von Helium wurde schon früher provisorisch von Ramsay bestimmt, der sie in der der Chemical Society am 20. Juni 1895 vorgetragenen Abhandlung zu ca. 0·0073 bei 18·2° angab. Die hier mitgeteilten Zahlen sind durchgehends etwa zweimal grösser, als der Absorptionskoëffizient, der von Ramsay gefunden wurde. Da es mir nicht möglich war, mein Experiment zu wiederholen, kann ich nicht mit Bestimmtheit sagen, welches die richtige Zahl ist; doch da der jetzt angewendete Apparat sehr gute Resultate zu erzielen erlaubt, und die thatsächlich erhaltenen eine sehr glatt durchlaufende Kurve bilden, scheint mir kein Grund vorhanden zu sein, den obigen Zahlen zu misstrauen.

[1]) Rayleigh und Ramsay, Argon, Phil. Trans. R. S. **186 A,** 225 (1895).

In diesem Falle würde die Löslichkeit des Heliums nicht die niedrigste der bekannten sein, aber in der Temperatur von etwa 30° gleich sein der des Stickstoffs; unterhalb dieser Temperatur würde sie niedriger, oberhalb höher sein, als diejenige des Stickstoffs; in der Nähe von 30° schneiden sich also die Löslichkeitskurven der beiden Gase.

Auf Grund der sehr niedrigen Löslichkeit des Heliums hat Ramsay in der oben zitierten Abhandlung eine schwere Verflüssigbarkeit desselben vorausgesagt; dies hat sich vollkommen bestätigt, da das Helium bis jetzt noch nicht sicher, oder vielmehr sicher nicht verflüssigt worden ist; jedenfalls ist dieses Gas weit schwerer zu verflüssigen, als Wasserstoff, da es bei der Expansion von der Temperatur — 220° und 140 Atm. auf 1 Atm. noch keine Spuren von Verflüssigung zeigte, obwohl die Temperatur dabei bis auf etwa — 260° und tiefer sank [1]).

Da die Löslichkeit des Heliums eine der des Stickstoffs ungefähr gleiche ist, könnte es auf den ersten Blick scheinen, dass auch die kritische Temperatur u. s. w. des Heliums ungefähr der des Stickstoffs gleich sein muss. Ein Blick aber auf die Fig. 2 lehrt das Gegenteil. Wir sehen dort drei Löslichkeitskurven aufgetragen, und zwar ist die oberste die von Argon, die beiden unteren sich kreuzenden Kurven stellen die Löslichkeiten des Stickstoffs (nach Bohr und Bock) [2]) und des Heliums zwischen den Temperaturen 0° und 50° dar. Die Kurve, welche dem Argon entspricht, sowie die Stickstoffkurve, verlaufen beide so, wie wir gewohnt sind: die Löslichkeit ist bei 0° am höchsten, mit der Temperatur sinkt sie. Anders aber verhält es sich mit Helium. Die Löslichkeit desselben sinkt zwar mit der Temperatur von 0° bis ungefähr 25°; dort aber passiert sie durch ein Minimum und steigt dann, anstatt zu fallen.

Diese Erscheinung, nämlich ein Minimum der Löslichkeit und ein Steigen derselben mit der Temperatur, obwohl auf den ersten Blick etwas befremdend, steht doch nicht ganz isoliert da. Ähnlich verhält sich das nächst schwer zu verflüssigende Gas, der Wasserstoff. Nach Bohr und Bock [3]) kommt beim Wasserstoff ein Minimum der Löslichkeit bei etwa 60° vor, wo der Absorptionskoëffizient 0·0144 beträgt; nach Winklers [4]) Bestimmungen giebt es dort kein ausgesprochenes Minimum, die Löslichkeit aber schwankt von dort angefangen, bis 100°

---

[1]) Olszewski, Bulletin Intern. de l'acad. de Cracovie, Juin 1896, S. 300 bis 305; auch Wied Ann. **59,** 186—190 (1896).

[2]) Wied. Ann. **44,** 318 (1891).

[3]) Loc. cit.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 89 ff. (1891).

um den Wert 0·01600 was ein Minimum wahrscheinlich erscheinen lässt. Und wirklich kann es keinen anderen Ausweg geben, angesichts dessen, dass die Löslichkeitskurve aller Gase eine Krümmung gegen die Koordinaten aufweist, und dass die Löslichkeit bei der kritischen Temperatur des Systems unendlich wird. So z. B. scheint der Sauerstoff

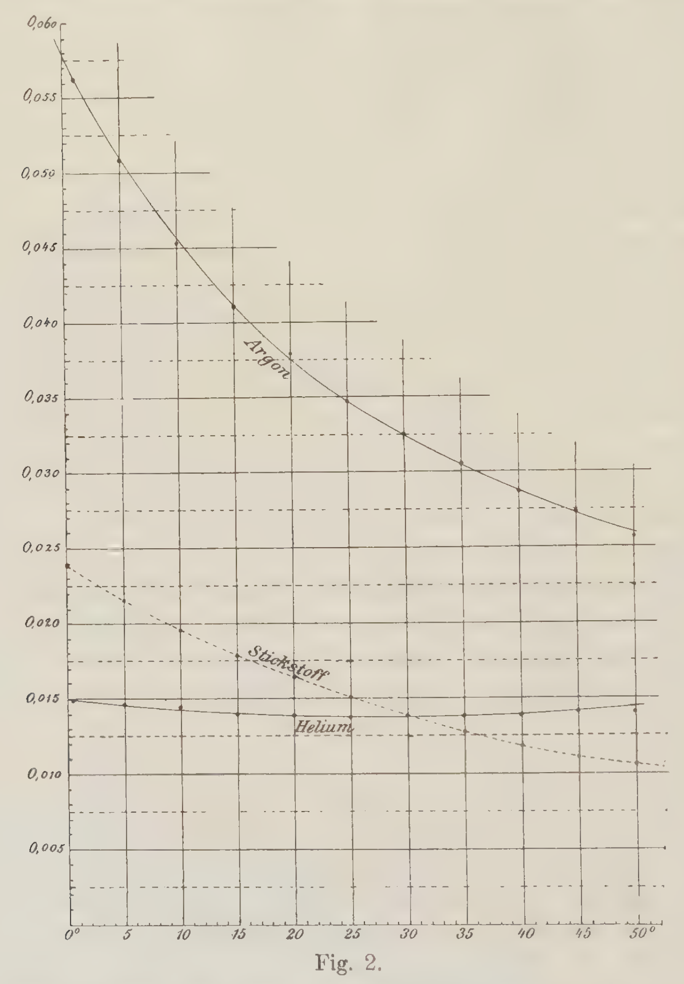


Fig. 2.

ein solches Minimum ein wenig oberhalb 100°, etwa bei 120°, zu haben; Stickstoff hat es wahrscheinlich bei einer niedrigeren Temperatur, vielleicht unterhalb 100°; das Minimum des Argons würde in die Nähe desjenigen des Sauerstoffs fallen.

Es scheint also, dass diese Minimumtemperatur zu der kritischen Temperatur in enger Beziehung steht, obwohl die bisher bekannten Lös-

lichkeiten und kritischen Temperaturen eine genaue Formulierung dieser Beziehung nicht erlauben, da man etweder die Löslichkeiten (wie die des Sauerstoffs, Stickstoffs, Argons, in höheren Temperaturen) oder die kritische Temperatur (Helium) nicht kennt; die einzige Ausnahme bildet Wasserstoff, bei welchem beide Grössen bekannt sind. Aus diesem Grunde würde es sich sehr lohnen, die Löslichkeiten der schwer verflüssigbaren Gase bei höheren Temperaturen zu bestimmen; aus den neulich entdeckten atmosphärischen Elementen würde sich besonders das Neon hierzu eignen, da dessen kritische Temperatur voraussichtlich in leicht erreichbarem Gebiete (etwa — 200° ?) liegen wird, und die Minimumtemperatur wahrscheinlich noch unterhalb + 100° vorkommt; und ich werde mich bemühen, die diesbezüglichen Untersuchungen, soweit ich in der Lage bin, auszuführen.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ramsay, sowie Herrn Dr. Travers, für die mir sowohl durch Rat wie durch That geleistete Hilfe wärmstens zu danken.

Chemisches Institut, University College, London,
Juli 1899.

The dilution law.

By

Wilder D. Bancroft.

(With 1 figure in text.)

In 1888 Ostwald[1]) pointed out that the mass law formula should describe the change of dissociation of a binary electrolyte with the concentration. The measurements of Ostwald were promptly supplemented by those of van't Hoff and Reicher[2]). Further investigation showed that Ostwald's dilution law, as it is called, describes the facts only for weak acids and bases and appears not to hold for salts (in the narrower sense of the word), for strong acids and strong bases. In 1895 Rudolphi[3]) proposed an empirical change in the formula, writing $K=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$ instead of $K=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$, where α is the percentage dissociation and V the volume in which one molecular weight of the binary electrolyte is dissolved. This formula was almost immediately modified by van't Hoff[4]), who wrote it $K=\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V}$ or in the more compact form $K=C_i^3/C_S^2$, where C_i denotes the volume concentration of the dissociated portion and C_S the volume concentration of the undissociated salt. This last equation is more accurate than that of Rudolphi in the majority of cases and represents the facts fairly well for "strong" electrolytes. We have then two formulas: the Ostwald formula $K=C_i^2/C_S$ holding for weak electrolytes; and the van't Hoff formula $K=C_i^3/C_S^2$, holding for strong electrolytes. Since there is no sharp dividing line, so far as we yet know, between "strong" and "weak" electrolytes, it follows that there must be electrolytes which are on the border-line between these two classes and for which neither formula holds with accuracy. Expressed in another way, the two formulas can, at best, represent two limiting cases.

The object of the present paper is to point out the possibility of replacing these two formulas by a third which, though empirical and indeterminate, may describe all binary electrolytes. If we write the

---

[1]) This Zeitschr. **1,** 36 (1890).

[2]) Ibid. **2,** 777 (1890). [3]) Ibid. **17,** 385 (1895).

[4]) Ibid. **18,** 300 (1895); cf. Kohlrausch, ibid. **18,** 662 (1895).

van't Hoff formula in the form $K = C_i^{1.5} / C_S$, we see that it and the Ostwald formula belong to the same type, the general form being $K = C_i^n / C_S$. For the present the Ostwald formula is the only one having a theoretical basis; but it unfortunately does not represent the facts. The van't Hoff formula is empirical and cannot represent the facts unless it can be proved that there is a radical distinction between "strong" and "weak" electrolytes and that there are no intermediate substances. On the other hand, the van't Hoff formula has the advantage over the one to be proposed that the value of the exponential factor n is known and does not have to be determined from the data. It is therefore a question whether one prefers a formula with only one unknown quantity, K, which does not describe the facts or a formula with two unknown quantities, K and n, which includes both the Ostwald and the van't Hoff formulas as special cases.

I propose the purely empirical general formula[1]) $K = C_i^n / C_S$ in which both K and n are functions of the nature of the electrolyte. It may be possible in the future to express n in terms of K as for instance $n = 2 - f(K)$ where $f(K)$ varies between zero and a value approximating one-half. For the present, the data are not sufficiently accurate to permit of a satisfactory guess as to the form of this function while it is hardly to be expected that it could be deduced theoretically untill we have some explanation why the Ostwald formula does not apply in all cases. If we assume that the difference between strong and weak electrolytes is one of degree and not of kind we should expect to find that the change of dissociation of some of the so-called strong electrolytes could be represented better by a formula in which n was not necessarily equal to 1·5 than by the van't Hoff formula. To test this it is necessary to know the dissociations at different concentrations. I have calculated these values from the conductivity determinations for ten binary electrolytes at 18°. All the experimental data are taken from Kohlrausch's book[2]), the migration velocities being $K = 65{\cdot}3$, $Na = 44{\cdot}4$, $Li = 35{\cdot}5$, $NH = 64{\cdot}2$, $Ag = 55{\cdot}7$, $H = 318$, $Cl = 65{\cdot}9$, $J = 66{\cdot}7$, $NO = 60{\cdot}8$, $OH = 184$. The dissociation α is calculated from the formula $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$ and the results are given in Table 1 unter V being the dilution in liters.

The simplest way of determining whether the general formula $K = C_i^n / C_S$ does or does net apply is to plot the values of $\log C_i$; along one axis and of $\log C_S$ along the other. If the formula applies, the

[1]) Previously proposed by Storch, this Zeitschr. **19**, 13 (1896).

[2]) Leitvermögen der Elektrolyte 159, 160, 201.

Table 1.

Percentage dissociation at 18°.

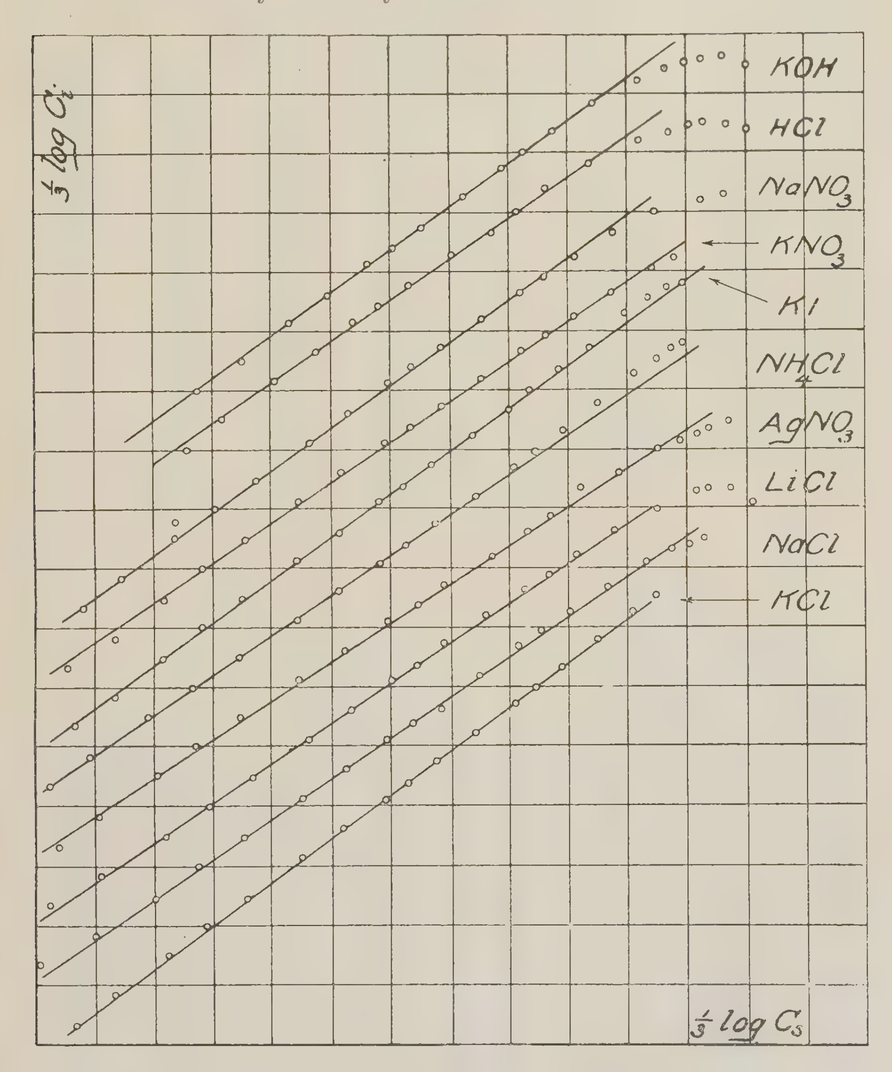
KCl	$NaCl$	$LiCl$	NH_4Cl	KJ	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$	HCl	KOH	V
98·7	99·5	99·3	99·3	98·7	98·9	98·5	99·2			10000
98·4	99·0	98·8	99·1	98·4	98·4	98·1	98·9			5000
97·8	98·4	97·9	98·6	98·0	98·0	97·3	98·3			2000
97·3	97·7	97·1	98·0	97·5	97·5	96·7	97·9	98·2	97·7	1000
96·5	96·7	96·1	97·1	96·9	96·6	95·6	97·0	98·0	96·8	500
95·0	95·0	94·2	95·5	95·5	95·3	93·9	95·3	97·3	96·2	200
93·4	93·2	92·3	94·0	93·8	93·6	92·2	93·3	96·4	95·3	100
91·5	90·8	89·8	92·1	92·1	91·2	90·2	90·7	95·7	94·0	50
90·2	89·2	88·0	90·6	90·8	89·6	89·1	88·7	94·9	92·7	33·3
88·3	86·9	85·5	88·5	89·4	87·1	86·8	85·9	93·8	91·4	20
85·3	83·9	81·8	85·1	86·3	82·8	83·0	81·3	91·4	88·9	10
82·1	80·0	77·1	81·8	83·8	78·2	78·2	75·6	89·1	86·1	5
80·3	77·2	74·2	80·2	82·4	75·2	75·1	71·9	87·5	84·9	3·3
78·0	73·4	69·7	78·0	80·4	71·2	70·5	66·8	85·3	82·2	2·0
74·8	67·5	62·3	74·7	78·4	63·7	62·7	58·2	78·5	76·9	1·0
70·6	58·8	52·4	70·8	75·7	55·0	51·8	47·9	66·2	67·2	0·5
67·3	51·2	44·7	67·8	72·3	48·6	43·7	41·3	56·0	58·8	0·3
	44·6	38·5	65·3	67·8		37·1	36·3	47·3	51·1	0·25
	38·7	32·8	62·1	62·1			32·5	39·6	44·2	0·2
		22·6					25·9	27·7	32·3	0·14
		11·2						16·8	18·7	0·1

resulting curve will be a straight line and the pitch of the curve gives the value of n. In Fig. 1 all of the data from Table 1 are thus given, the concentrations of the ions being measured along the ordinates and those of the undissociated salt along the abscisses. Following a Suggestion of Kohlrausch, the linear concentrations and not the volume concentrations have been taken, so that he values along the ordinates are $\frac{1}{3} \log C_i$ and those along the Abscissas are $\frac{1}{3} \log C_S$. To prevent overlapping, the origin is in a different place for each curve, the displacement however being vertical only and not lateral. The value of each division is 0·2.

The result is quite startling. With the exception of the most concentrated solutions[1]), the data appear to lie absolutely on the straight tines. Owing to the small scale the diagram is necessarily somewhat misleading and it is therefore not easy to see, how much or how little has been proved. This can best be told from a comparison of the experimental values with the values calculated for the curves. To bring out this point I have calculated the constant K in the formula $K = C_i^n / C_S$ oblaining n from the pitch of the curve. Then taking what seemed the most probable value of K I have calculated what percentage dissocia-

[1]) With lithium chlorid, hydrochloric acid and potassium hydroxid the apparent concentration of the dissociation products passes through a maximum as the solutions become more concentrated.

tion would be necessary to satisfy the equation. The results are given in Tables 2 — 12. The first column in each table gives the percentage dissociation taken from Table 1; the second column gives the calculated dissociation necessary to satisfy the formula at the head of the table;



the third column gives the value of the constant K obtained by substituting the found values for the dissociation in the formula, while the dilution in liters is given in the fourth column. Two tables are given in the fourth column. Two tables are given for sodium nitrate because it seemed rather an open question what value of n to take.

Table 2.

KCl at 18°. $C_i^{1.36} / C_S = 2{\cdot}63$

100 α found	100 α calc.	K	V
98·7	98·7	2·74	10000
98·4	98·3	2·85	5000
97·8	97·6	2·85	2000
97·3	97·0	2·93	1000
96·5	96·2	2·90	500
95·0	94·8	2·70	200
93·4	93·4	2·62	100
91·5	91·7	2·54	50
90·2	90·6	2·52	33·3
88·3	89·2	2·46	20
85·3	86·4	2·39	10
82·1	83·4	2·39	5
80·3	81·3	2·49	3·3
78·0	78·6	2·52	2
74·8	74·5	2·68	1
70·6	70·0	2·72	0·5
67·3	67·2	2·65	0·3
	Mean	2·63	

Table 3.

NaCl at 18°. $C_i^{1.48} / C_S = 1{\cdot}514$

100 α found	100 α calc.	K	V
99·5	99·2	2·16	10000
99·0	98·9	1·60	5000
98·4	98·3	1·55	2000
97·7	97·7	1·55	1000
96·7	96·8	1·48	500
95·0	95·2	1·47	200
93·2	93·4	1·45	100
90·8	91·2	1·45	50
89·2	89·6	1·45	33·3
86·9	87·2	1·48	20
83·9	83·3	1·58	10
80·0	79·3	1·66	5
77·2	75·5	1·68	3·3
73·4	71·3	1·70	2
67·5	65·0	1·72	1
58·8	58·4	1·55	0·5
51·2	54·5	1·30	0·33
44·6	51·2	1·06	0·25
38·7	49·5	0·87	0·2

Table 4.

LiCl at 18°. $C_i^{1.45} / C_S = 1{\cdot}46$

100 α found	100 α calc.	K	V
99·3	98·9	2·38	10000
98·8	98·5	1·82	5000
97·9	97·8	1·55	2000
97·1	97·1	1·49	1000
96·1	96·1	1·47	500
94·2	94·2	1·45	200
92·3	92·0	1·53	100
89·8	89·9	1·45	50
88·0	88·3	1·42	33·3
85·5	85·5	1·46	20
81·8	81·9	1·45	10
77·1	77·2	1·46	5
74·2	74·2	1·46	3·3
69·7	70·1	1·43	2
62·3	65·3	1·34	1
52·4	58·6	1·07	0·5
44·7	54·0	0·92	0·33
38·5	51·4	0·74	0·25
32·8	49·2	0·61	0·2
22·6	46·1	0·36	0·14
11·2	43·1	0·13	0·1

Table 5.

NH_4Cl at 18°. $C_i^{1.48} / C_S = 1{\cdot}70$

100 α found	100 α calc.	K	V
99·3	99·3	1·70	10000
99·1	99·0	1·88	5000
98·6	98·5	1·82	2000
98·0	97·9	1·76	1000
97·1	97·2	1·66	500
95·5	95·7	1·63	200
94·0	93·1	1·67	100
92·1	92·1	1 71	50
90·6	90·6	1·71	33·3
88·5	88·4	1·72	20
85·1	84·8	1·75	10
81·8	80·2	1·91	5
80·2	76·3	2·04	3·3
78·0	73·4	2·26	2
74·7	67·3	2·51	1
70·8	60·8	2·87	0·5
67·8	56·3	2·96	0·33
65·3	54·0	2·99	0·25
62·1	52·0	2·82	0·2

Table 6.

KJ at 18°. $C_i^{1.38} / C_S = 2{\cdot}7$

100 α found	100 α calc.	K	V
98·7	99·0	2·28	10000
98·4	98·5	2·52	5000
98·0	98·0	2·70	2000
97·5	97·4	2·80	1000
96·9	96·7	2·91	500
95·5	95·4	2·79	200
93·8	94·1	2·56	100
92·1	92·5	2·55	50
90·8	91·4	2·51	33·3
89·4	89·8	2·54	20
86·3	87·0	2·59	10
83·8	84·2	2·68	5
82·4	82·1	2·75	3·3
80·4	79·3	2·90	2
78·4	75·1	3·31	1
75·7	70·7	3·64	0·5
72·3	67·4	3·51	0·33
67·8	64·7	3·08	0·25
62·1	63·5	2·52	0·2

Table 7.

KNO_3 at 18°. $C_i^{1.47} / C_S = 1{\cdot}5$

100 α found	100 α calc.	K	V
98·9	99·1	1·18	10000
98·4	98·8	1·11	5000
98·0	98·2	1·38	2000
97·5	97·5	1·50	1000
96·6	96·6	1·51	500
95·3	94·9	1·64	200
93·6	93·1	1·63	100
91·2	90·6	1·61	50
89·6	90·1	1·57	33·3
87·1	86·9	1·55	20
82·8	82·9	1·49	10
78·2	78·2	1·50	5
75·2	75·1	1·51	3·3
71·2	70·9	1·52	2
63·7	64·7	1·42	1
55·0	58·3	1·28	0·5
48·6	54·3	1·13	0·3

Table 8.

$NaNO_3$ at 18°. $C_i^{1.44} / C_S = 1{\cdot}51$

100 α found	100 α calc.	K	V
98·5	98·8	1·13	10000
98·1	98·5	1·21	5000
97·3	97·7	1 28	2000
96·7	96·9	1·38	1000
95·6	95·9	1·39	500
93·9	94·1	1·47	200
92·2	92·2	1·51	100
90·2	89·9	1·58	50
89·1	88·2	1·66	33·3
86·8	85·8	1·66	20
83·0	82·0	1·63	10
78·2	77·4	1·58	5
75·1	74·6	1·56	3·3
70·5	70·5	1·51	2
62·7	64·6	1·37	1
51·8	58·6	1·08	0·5
43·7	54·3	0·89	0·33
37·1	52·2	0·70	0·25

Table 9.

$NaNO_3$ at 18°. $C_i^{1.40} / C_S = 1{\cdot}78$

100 α found	100 α calc.	K	V
98·5	98·6	1·59	10000
98·1	98·2	1·71	5000
97·3	97·4	1·73	2000
96·7	96·6	1·82	1000
95·6	95·6	1·79	500
93·9	93·8	1·82	200
92·2	92·1	1·82	100
90·2	89·9	1·85	50
89·1	88·4	1·92	33·3
86·8	86·2	1·88	20
83·0	82·8	1·80	10
78·2	78·8	1·70	5
75·1	76·2	1·66	3·3
70·5	72·7	1·57	2
62·7	67·6	1·39	1
51·8	62·0	1·09	0·5
43·7	58·2	0·88	0·33
37·1	56·2	0·69	0·25

Table 10.

$AgNO_3$ at 18°. $C_i^{1.55} / C_S = 1{\cdot}07$

100 α		K	V	100 α		K	V
found	calc.			found	calc.		
99·2	99·4	0·73	10000	81·3	81·0	1·09	10
98·9	99·1	0.83	5000	75·6	75·2	1·10	5
98·3	98·6	0·87	2000	71·9	71·3	1·10	3·3
97·9	98·0	1·01	1000	66·8	66·2	1·10	2
97·0	97·1	1·04	500	58·2	58·8	1·05	1
95·3	95·3	1·07	200	47·9	51·3	0·90	0·5
93·3	93·3	1·07	100	41·3	46·9	0·79	0·33
90·7	90·7	1·07	50	36·3	43·9	0·70	0·25
88·7	88·7	1·07	33·3	32·5	41·6	0·63	0·2
85·9	85·8	1·08	20	25·9	38·0	0·49	0·14

Table 11.

HCl at 18°. $C_i^{1.4} / C_S = 4{\cdot}1$

100 α		K	V
found	calc.		
98·2	98·5	3·42	1000
98·0	98·0	4·05	500
97·3	97·2	4·29	200
96·4	96·3	4·19	100
95·7	95·2	4·58	50
94·9	94·5	4·48	33·3
93·8	93·3	4·45	20
91·4	91·4	4·07	10
89·1	89·1	4·10	5
87·5	87·5	4·10	3·3
85·3	85·2	4·13	2
78·5	81·6	3·32	1
66·2	77·8	2·19	0·5
56·0	74·8	1·57	0·33
47·3	72·8	1·16	0·25
39·6	71·2	0·86	0·2
27·7	69·0	0·50	0·14
16·8	66·2	0·23	0·1

Table 12.

KOH at 18°. $C_i^{1.4} / C_S = 3{\cdot}05$

100 α		K	V
found	calc.		
97·7	98·0	2·66	1000
96·8	97·4	2·49	500
96·2	96·3	2·99	200
95·3	95·1	3·16	100
94·9	93·7	3·20	50
92·7	92·7	3·03	33·3
91·4	91·3	3·09	20
88·9	88·9	3·05	10
86·1	86·1	3·06	5
84·9	84·1	3·25	3·3
82·2	81·4	3·24	2
76·9	77·2	2·99	1
67·2	72·5	2·30	0·5
58·8	69·4	1·79	0·33
51·1	67·2	1·39	0·25
44·2	65·4	1·37	0·2
32·3	62·7	0·66	0·14
18·7	59·9	0·30	0·1

The values of n vary from 1·36[1]) with potassium chlorid to 1·55 with silver nitrate. For potassium chlorid the agreement between the found and the calculated values is very remarkable, extending as it does over the whole range, the most concentrated solution being thirty thousand times as concentrated as the most dilute. With most of the other solutes the agreement between the found and the calculated values is unsatisfactory for the concentrated solutions, the variations lying quite outside the limit of probable error, as far as the measurement

[1]) This shows that the van't Hoff formula is not even a limiting case.

of conductivity is concerned. The most natural conclusion would be that we had been applying an empirical formula and that the empirical formula had broken down completely when pushed too far. While this may be true, it is not the whole truth. We must also face the question whether the values for the electrolytic dissociation can be calculated with accuracy from the conductivity. Jahn[1]) has called attention to the fact that the calculation can be right only in case the migration velocities of the cation and the anion are not functions of the concentration. If they are not functions of the concentration the transference numbers must be independent of the concentration. As is well known this condition is not ulfilled for concentrated solutions. To illustrate this point I give in Table 13 the transference numbers of the anions for the different electrolytes that have been considered in this paper. The data are taken from Kohlrausch's Leitvermögen der Elektrolyte. It will be noticed that in no case is the transference number independent of the concentration and therefore in no case are we justified in taking the ratio of the conductivity at any dilution to the conductivity at infinite dilution as an exact measure of the dissociation at any rate for concentrated solutions. It is interesting to note that of the three compounds for which the transference number changes least, potassium chlorid, potassium iodid and ammonium chlorid, the first two are the ones for which the calculated and found values agree the best. This cannot be pushed too far because the transference number for lithium chlorid, for instance, varies from the beginning and yet the values calculated from the formula agree well down to halfnormal solutions.

While the molecular conductivity cannot be an exact measure of the electrolytic dissociation if the transference number varies, it may

Table 13.

Transference numbers of the anion.

KCl	$NaCl$	$LiCl$	NH_4Cl	KJ	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$	HCl	KOH	V
0·506		0·63	0·506	0·506			0·528			100
0·507		0·65	0·507	0·507			0.528			50
0·507	0·614	0·67	0·507	0·507			0·528	0·172		20
0·508	0·617	0·69	0·508	0·508	0·497	0·615	0·528	0·172	0·735	10
0·509	0·620	0·71	0·509	0·509	0·496	0·614	0·527	0·172	0·736	5
0·513	0·626	0·73	0·513	0·513	0·492	0·612	0·519	0·173	0·738	2
0·514	0·637	0·739	0·514	0·514	0·487	0·611	0·501	0·176	0·740	1
0·515	0·640	0·741	0.515	0·515	0·482	0·610	0·487	0·180		0·66
0·515	0·642	0·745	0·515	0·515	0·479	0·608	0·476	0·185		0·5
0·516	0·646	0·752	0·516	0·516		0.603		0·200		0·33
	0·650	0·763				0·585		0·238		0·2
		0·774						0·292		0·14

[1]) This Zeitschr. 27, 354 (1898).

not be an exact measure even when the transference number remains constant. It is quite conceivable that the transference numbers for the cation and anion might vary with the concentration in the same percentage ratio. In this case the transference number would remain constant; but it would be impossible to determine the electrolytic dissociation in the ordinary way. Kohlrausch[1]) has recently gone to the extreme limit in this direction by attempting to represent the change of the molecular conductivity as due to changing migration velocities, the electrolytic dissociation being ignored.

As the matter stands we are forced to the conclusion that we have, as yet, no way of determining accurately the electrolytic dissociation of a halid salt of the alkaline metals in normal or more concentrated solutions. I had hoped to be able to check the results in Tables 2 bis 12 by means of Tammann's measurements[2]) on the vapor-pressures of salt solutions at 100°; but his data for potassium chlorid and other salts point to increasing dissociation with increasing concentration, a phenomenon which apparently has attracted no attention despite its rather surprising nature. It is, of course, conceivable that the values for the electrolytic dissociation calculated from the generalized dilution law may be more accurate than those obtained from the conductivity, though this is not susceptible of proof at present. Personally I am inclined to think that thirty-eight percent dissociation for a seven-normal silver nitrate solution is probably quite as near right as the value of twenty-six percent deduced from the conductivity, especially in view of Gordon's conclusions[3]) as to the electrolytic dissociation of fused silver nitrate.

The general results of this paper are:

1. A generalized dilution law has been proposed, $K = C_i^n / C_S$, of which the Ostwald and van't Hoff formulas are special cases.

2. Stress has been laid on Jahn's claim that the molecular conductivity is not necessarily an exact measure of the electrolytic dissociation.

3. Attention has been called to the fact that Tammann's vapor-pressure measurements do not agree with any accepted theory.

4. It has been suggested that the generalized dilution law may give more accurate values for the electrolytic dissociation in concentrated solutions than can be obtained from the conductivity determinations.

[1]) Wied. Ann. **66,** 785 (1898). [2]) Mém. Acad. Pétersbourg (7) **35,** Nr. 9 (1887).
[3]) Proc. Am. Acad. **34,** 59 (1898); this Zeitschr. **28,** 302 (1899).

Cornell-University, May 1, 1899.

Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz.

Von

Svante Arrhenius.

(Mit 1 Figur im Text.)

Ein Problem, welches schon seit den ersten Zeiten der elektrolytischen Dissociationstheorie das Interesse der Forscher auf dem Gebiete der Elektrochemie in höchstem Masse auf sich gezogen hat, ist dasjenige, warum die stark dissociierten Elektrolyte nicht dem Massenwirkungsgesetz folgen, welches für die schwach dissociierten Elektrolyte in weitestem Umfang besonders durch die Arbeiten von Ostwald und Bredig als gültig erwiesen wurde. Wenn man die Ostwaldsche Form dieses Gesetzes

$$C_j^2 = K . C_S,$$

worin C_j die Konzentration der Ionen eines aus zwei Ionen bestehenden stark dissociierten Elektrolyten und C_S die entsprechende Konzentration des nicht dissociierten Anteiles desselben, sowie K die sogenannte Dissociationskonstante bedeuten, zu Berechnungen verwendet, wobei C_j und C_S Messungen der elektrischen Leitfähigkeit entnommen werden, so erhält man Werte von K, welche mit der Konzentration des Salzes sehr erheblich ansteigen. Dieser Umstand veranlasste mich, der Frage näher zu treten: Wird die Dissociationskonstante K von schwachen Säuren, welche sich ohne fremden Zusatz als sehr nahe konstant erweist, auch diese Eigenschaft beibehalten, wenn man stark dissociierte Elektrolyte, z. B. Salze, zu ihren Lösungen setzt? Wenn es aus der Untersuchung hervorgehen würde, dass die Dissociationskonstante K dieser schwachen Säuren durch Salzzusatz zunähme, so müsste man ja annehmen, dass die Salze einen vergrössernden Einfluss auf K ausübten, so dass K nicht als eine Konstante, sondern als eine mit der Salzkonzentration steigende Funktion der Salzmenge zu setzen wäre, genau wie bei den Salzen selbst.

Um diese Frage zu lösen, kann man nicht gern mit Aussicht auf Erfolg Widerstandsbestimmungen zur Berechnung des Dissociationsgrades verwenden, denn die zugesetzte Salzmenge erteilt der Lösung

im allgemeinen eine viel grössere Leitfähigkeit als diejenige, welche der schwachen Säure selbst zukommt, so dass die Genauigkeit dieser bei der Berechnung allzustark durch die Versuchsfehler beeinträchtigt wird. Dagegen lässt sich die Menge der anwesenden *H*-Ionen mit Hilfe von katalytischen Wirkungen direkt ermitteln, und daraus kann man den Dissociationsgrad der schwachen Säure und folglich die Dissociationskonstante K ermitteln. Dabei sind aber zwei Umstände in Betracht zu ziehen, welche die Bestimmung etwas komplizieren, nämlich erstens die Wirkung der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit, welche nach den bisher gemachten Erfahrungen einen Einfluss des Salzes auf den sich bei der Katalyse umsetzenden Körper zuzuschreiben ist, und zweitens die Bildung von neuen Elektrolyten durch doppelten Umsatz zwischen dem Salz und der schwachen Säure. Für diese beiden Umstände müssen Korrektionen angebracht werden. Die Korrektion wegen der „Salzwirkung" auf den sich zersetzenden Körper kann leicht durch direkte Versuche ermittelt werden und ist bekanntlich um so geringer, je geringer der Salzzusatz ist. Ebenso wie diese Korrektion bei sehr grosser Verdünnung verschwindet, ebenso geschieht es mit der anderen. Denken wir uns, das zugesetzte Salz wäre so wenig konzentriert, dass es als vollkommen dissociiert betrachtet werden kann. Weiter sei die schwache Säure vor dem Salzzusatz etwas dissociiert, so dass ein Gleichgewichtszustand zwischen den Ionen und dem nicht dissociierten Anteil herrscht. Durch den Salzzusatz werden ein paar fremde Ionen zugeführt — es wird vorausgesetzt, dass das zugesetzte Salz nicht ein Salz einer schwachen Säure ist — und dadurch könnte natürlicherweise nicht der alte Gleichgewichtszustand der schwachen Säure beeinträchtigt werden. Denn die Mengen der neu zugefügten Ionen gehen nicht in die Gleichgewichtsgleichung ein. Ganz anders aber, wenn die Salzmenge so gross ist, dass sie merklich von vollkommener Dissociation abweicht. Es bilden sich die beiden Körper, welche durch die Vereinigung der Ionen der schwachen Säure mit den Ionen des Salzes entstehen, in teilweise nicht dissociiertem Zustande; dadurch wird die Menge der Ionen der Säure vermindert und der Gleichgewichtszustand zwischen ihnen und dem nicht dissociierten Anteil der schwachen Säure gestört. Es ist ja von vornherein zu vermuten, dass im allgemeinen diese Störung um so grösser ausfallen wird, je grösser die zugesetzte Salzmenge ist, was auch durch die unten ausgeführte Rechnung bestätigt wird.

Nachdem also die beiden Korrektionen mit abnehmender Salzmenge immer geringer ausfallen, und eine gewisse Unsicherheit immerhin die

Korrektion begleitet, so ist es bei den Versuchen zur Lösung der vorliegenden Frage zu empfehlen, dass man mit verdünnten Salzlösungen arbeitet. Aus diesen Gründen habe ich mich in allen unten erwähnten Versuchen — ausser zweien — auf Konzentrationen der Salze beschränkt, welche 0·125-norm. nicht übersteigen. Als katalytischen Prozess wählte ich die Inversion von Rohrzucker. Alle Versuche wurden so ausgeführt, dass gleichzeitig ein Versuch mit der betreffenden schwachen Säure und ein oder mehrere mit derselben Säure in derselben Konzentration und verschiedenen Salzzusätzen ausgeführt wurden. Dadurch werden, soweit als möglich, alle Fehler durch zufällige Schwankungen der Temperatur vermieden. Da es in diesem Falle ausschliesslich galt, die Verstärkung der schwachen Säure durch den Salzzusatz zu bestimmen, wurde immer nur die Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Salz zu derjenigen ohne Salz berechnet, und es ist dieselbe in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Da die Versuchsmethode sehr wohlbekannt ist, möge es hier genügen, anzuführen, dass die Versuchsflüssigkeiten in gut ausgedämpften Kolben von Jenaer Glas standen, so dass eine bei gewöhnlichen Glasgefässen sehr störende allmähliche Auflösung von Bestandteilen des Glases möglichst vermieden wurde. Jede mitgeteilte Ziffer ist das Mittel aus vier bis sieben zu verschiedenen Zeiten mit derselben Lösung erhaltenen Werten.

Nach diesen Bemerkungen gebe ich unten das Versuchsmaterial. In der Tabelle ist nach der Angabe der Zusammensetzung der Lösung die Versuchstemperatur und danach die Verhältniszahl eingeschrieben, welche angiebt, wie stark die Reaktion durch den Salzzusatz beschleunigt wird.

Zusammensetzung der Lösung	Temperatur	Verhältniszahl
0·001-norm. Essigsäure + 0·125-norm. KCl + 100 R	57°	1·561
„ „ „ 0·025 „ KCl „	„	1·297
0·005 „ „ 0·025 „ KCl „	55·5	1·196
0·025 „ „ 0·125 „ KCl „	40	1·354
„ „ „ 0·05 „ KCl „	„	1·205
„ „ „ 0·02 „ KCl „	„	1·135
„ „ „ 0·0075 „ KCl „	„	1·083
„ „ „ 0·125 „ KNO_3 „	36·4	1·357
„ „ „ 0·05 „ KNO_3 „	„	1·243
„ „ „ 0·02 „ KNO_3 „	„	1·158
„ „ „ 0·0075 „ KNO_3 „	„	1·091
„ „ „ 0·125 „ $NaNO_3$ „	36·9	1·357
„ „ „ 0·02 „ $NaNO_3$ „	„	1·127
„ „ „ 0·125 „ $KClO_3$ „	„	1·324

Zusammensetzung der Lösung			Temp.	Verhältniszahl
0·025-n. Essigsäure	+ 0·02 -n. $KClO_3$	+ 100 R	36·9°	1·121
0·05 „ „	0·125 „ $NaCl$	50 R	40	1·339
„ „ „	0·05 „ $NaCl$	„	„	1·211
„ „ „	0·025 „ $NaCl$	„	„	1·146
„ „ „	0·0125-n. $NaCl$	„	„	1·097
0·1 „ „	0·325 „ $NaNO_3$	100 R	38	1·404
„ „ „	0·125 „ $NaNO_3$	„	„	1·300
„ „ „	0·156 „ $NaBr$	„	„	1·406
„ „ „	0·0312-n. $NaBr$	„	„	1·189
0·5 „ „	0·125 „ KNO_3	„	„	1·276
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·109
„ „ „	0·125 „ KNO_3	„	19·1	1·255
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·096
„ „ „	0·125 „ $NaCl$	„	„	1·277
0·0167-n. Ameisensäure	+ 0·125 „ KNO_3	„	38	1·276
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·109
0·067 „ „	0·125 „ $NaNO_3$	„	„	1·289
„ „ „	0·125 „ KNO_3	„	„	1·285
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·121
0·167 „ „	0·125 „ $NaNO_3$	40 R	„	1·250
„ „ „	0·125 „ $NaCl$	„	„	1·268
„ „ „	0·125 „ $KClO_3$	„	„	1·239
0·333 „ „	0·125 „ KNO_3	100 R	„	1·252
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·090
0·025-n. Phosphorsäure (mol.-n.)	+ 0·125 „ KNO_3	„	„	1·215
„ „ „	0·025 „ KNO_3	„	„	1·067
0·1 „ „	0·125 „ $NaCl$	„	„	1·216
„ „ „	0·125 „ $NaCl$	„	25	1·197
0·5 „ „	0·125 „ $NaNO_3$	„	38	1·149
„ „ „	0·025 „ $NaNO_3$	„	„	1·035

Die neben R geschriebenen Ziffern geben an, wie viele Gramm Rohrzucker die betreffenden Lösungen in 1 Liter enthielten. Die Verhältniszahlen dürften auf etwa 1 % sicher sein.

Um eine Übersicht über diese Daten zu erhalten, habe ich versucht, Interpolationsformeln zur Darstellung der Resultate zu berechnen, wobei nur solche Messungen berücksichtigt wurden, bei welchen die Lösungen nicht mehr als 0·125-norm. in Bezug auf die anwesenden Salze waren. Betrachten wir die Daten in obiger Tabelle, wo die Salzmenge innerhalb der weitesten Grenzen verändert worden ist, nämlich die Messungen betreffs der Essigsäure von 0·05-norm. und 0·025-norm. Gehalt, so ist es auffällig, dass die um 1 verminderte Verhältniszahl der Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. die relative Zunahme dieser Geschwindigkeit, beinahe wie die Quadratwurzel aus der anwesenden

Salzmenge zunimmt. Wenn wir mit $\log \frac{c}{c_1}$ den Logarithmus der Verhältniszahl zwischen den Konzentrationen zweier aufeinanderfolgender Salzlösungen (bei demselben Säuregehalt) und mit $\log \frac{z}{z_1}$ den entsprechenden Logarithmus der Verhältniszahl zweier aufeinanderfolgender Zunahmen der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnen, so erhalten wir folgende Zahlenreihen:

A		B	
$\log \frac{c}{c_1}$	$\log \frac{z}{z_1}$	$\log \frac{c}{c_1}$	$\log \frac{z}{z_1}$
0·3979	0·2059	0·3979	0·1671
0·3010	0·1597	0·3979	0·1869
0·3010	0·1776	0·4259	0·2397
C		D	
0·3979	0·2372	0·7959	0·4489
0·3979	0·1815	E	
0·4259	0·2112	0·7959	0·4277

Im Mittel erhalten wir für die Reihe A (mit 0·05-norm. Essigsäure und $NaCl$), dass $\log \frac{z}{z_1} = 0·543 \log \frac{c}{c_1}$, für die Reihen B, C, D und E (mit 0·025-norm. Essigsäure, und resp. KNO_3, KCl, $NaNO_3$ oder $KClO_3$) $\log \frac{z}{z_1} = 0·52 \log \frac{c}{c_1}$. In derselben Weise wurden die übrigen Beobachtungen behandelt. Nachdem so die Zahlen $\log \frac{z}{z_1} : \log \frac{c}{c_1}$ festgestellt waren, wurden die relativen Zunahmen z für eine gemeinsame Konzentration des zugesetzten Salzes, nämlich 0·05-norm., berechnet. Dabei stellte es sich, wie die folgende Tabelle zeigt, heraus, dass alle Salze ungefähr gleich kräftig wirken, wenn man von $NaBr$ und $KClO_3$ absieht. Dabei habe ich die verschiedenen benutzten und in der ersten Kolumne aufgeführten Säurelösungen nach dem Gehalt G an Wasserstoffionen pro Liter (dritte Kolumne) geordnet. In der zweiten Kolumne steht die Versuchstemperatur, in der vierten die Zahl $x = \log \frac{z}{z_1} : \log \frac{c}{c_1}$ und in der sechsten die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Säurelösungen bei Zusatz von 0·05-norm. Salz (KNO_3, $NaNO_3$, KCl oder $NaCl$); wenn Beobachtungen für mehrere dieser Salze vorliegen, ist das Mittel genommen. In der fünften Kolumne steht eine durch Ausgleichung gefundene Zahl (x_1) von x, welche bei der Berechnung der Ziffern der letzten Kolumne verwendet ist. E bedeutet Essigsäure, A Ameisensäure und P Phosphorsäure.

Säurelösung		Temp.	$G.10^5$	x	x_1	z
0·001	E	57°	12·3	0·395	0·395	0·390
0·005	E	55·5	28·5	—	0·45	0·268
0·025	E	37·8	65	0·52	0·52	0·223
*0·050	E	40	92	0·543	0·543	0·209
0·1	E	38	131	—	0·551	0·181
0·0167	A	38	165	0·603	0·555	0·181
0·5	E	38	293	0·577	0·577	0·163
0·067	A	38	345	0·532	0·580	0·171
*0·167	A	38	570	—	0·610	0·153
0·333	A	38	810	0·640	0·640	0·140
0·025	P	38	982	0·731	0·731	0·110
0·1	P	38	2580	—	0·815	0·102
0·5	P	38	7820	0·900	0·900	0·065
0·5	E	19·1		0·607	0·607	0·152
0·1	P	25		—	0·815	0·093

Eine sehr ausgeprägte Regelmässigkeit macht sich in diesen Zahlen geltend, indem x stetig mit wachsendem Gehalt (G) der Wasserstoffionen zunimmt. Die einzigen unbedeutenden Ausnahmen bilden die beiden niedrigsten Konzentrationen der Ameisensäure. Ihr Mittelwert fällt dagegen sehr nahe an der richtigen Stelle. Da diese Abweichung aller Wahrscheinlichkeit nach auf Versuchsfehlern beruht, wie man leicht aus der Grössenordnung der Abweichung sieht, so habe ich für diese Fälle Werte (x_1) von x berechnet, so dass ihr Mittelwert mit dem alten gleich wird, die Reihenfolge der x-Werte aber mit derjenigen der G-Werte zusammenfällt. In derselben Weise habe ich zur Berechnung des z-Wertes für solche Lösungen, wo nur eine Konzentration der Salzmenge vorliegt und deshalb kein x-Wert berechnet werden konnte, einen solchen durch Interpolation zwischen den nächstliegenden x-Werten ermittelt. Diese durch Schätzung gefundenen x-Werte sind zusammen mit den direkt berechneten unter x_1 aufgeschrieben.

Betrachtet man weiter die unter z eingetragenen, mit Hilfe der x-Werte berechneten, relativen Zunahmen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von gleichen Salzmengen (0·05-norm.), so ergiebt sich eine nicht weniger auffallende Regelmässigkeit, indem der z-Wert stetig abnimmt, während G gleichzeitig zunimmt. Die einzige, wohl auch nur scheinbare, Ausnahme von dieser Regel bildet die Lösung 0·067-norm. Ameisensäure, welche einen etwas zu grossen z-Wert (0·171 statt etwa 0·162) aufweist. Diese unbedeutende Ausnahme lässt sich auch sehr wohl aus den Versuchsfehlern erklären. Zwei von den angeführten Versuchsreihen, nämlich die mit einem * bezeichneten, sind mit weniger konzentrierten Rohrzuckerlösungen (50, resp. 40 g pro Liter) ausgeführt,

als die anderen (100 g pro Liter). Dessenungeachtet fällt für die erstgenannte Versuchsreihe der x-Wert sowohl wie der z-Wert auf die richtige Stelle zwischen den beiden Nachbarn, und zwar ziemlich genau in die Mitte; ebenso fällt für die zweite Versuchsreihe der z-Wert ziemlich in die Mitte der beiden benachbarten z-Werte. Dies beweist, dass der Rohrzuckergehalt der Lösung keinen merklichen Einfluss auf die Erscheinung ausübt, ein Umstand, welcher auch von vornherein der Wahrscheinlichkeit entspricht. Es beruht nämlich die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf drei Umständen, nämlich auf der „Salzwirkung“, welche von dem Rohrzuckergehalt nahezu unabhängig ist, auf der Verstärkung der Säure durch das zugesetzte Salz, sowie auf dem (unbedeutenden) chemischen Umsatz zwischen Salz und Säure, welche beiden Erscheinungen nicht gut von dem relativ geringen Rohrzuckergehalt abhängig sein können. Dagegen hat, wie die letzten beiden Zeilen der Tabelle zeigen, die Temperatur einen merklichen Einfluss auf die untersuchte Erscheinung, indem für 0·5-norm. Essigsäure x mit steigender, z dagegen mit fallender Temperatur abnimmt. Ebenso ist für 0·1-norm. Phosphorsäure der z-Wert (0·093) bei niederer Temperatur (25°) merklich geringer, als bei höherer (0·102 bei 38°). Es verhalten sich demnach in dieser Beziehung die betreffenden Säuren, als ob sie bei niederer Temperatur stärker (dissociiert) wären, als bei höheren. (Dies ist wohl auch mit diesen beiden Säuren der Fall, der Unterschied in dieser Beziehung ist aber, besonders bei Essigsäure, viel zu gering, um allein den beobachteten Gang der x- und z-Werte verständlich zu machen.)

Was die verschiedenen Salze betrifft, so zeigen sie alle sehr nahe denselben Einfluss auf die x-Werte. Wahrscheinlicherweise giebt $NaBr$ einen etwas geringeren x-Wert als die anderen, die angewandten Konzentrationen sind aber da etwas grösser, als bei den anderen Salzen. In Bezug auf den z-Wert verhalten sich die vier angewandten Salze KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_3$ und $NaCl$ sehr nahe gleich. Zwar ergiebt KNO_3 etwas grössere z-Werte als $NaNO_3$, dafür übersteigen aber die aus den Versuchen mit $NaCl$ berechneten z-Werte diejenigen mit KCl um etwa ebensoviel. Da nun unzweifelhaft bei so grossen Verdünnungen, wie die angewandten, die beobachtete Erscheinung eine in Bezug auf die Ionen additive Eigenschaft ist, so dass KCl $NaCl$ um ebensoviel übertreffen muss, wie KNO_3 $NaNO_3$, so ist es natürlich anzunehmen, dass die vier Salze gleich starke Einwirkung haben. Dagegen verhalten sich $NaBr$ und $KClO_3$ abweichend, indem $NaBr$ (bei 0·1-norm. Essigsäure) einen z-Wert (0·245) aufweist, der denjenigen (0·181)

des $NaNO_3$ um nicht weniger als 35 % überragt, und da ferner der z-Wert für $KClO_3$ (0·198 bei 0·025-norm. Essigsäure und 0·137 bei 0·17-norm. Ameisensäure) in beiden untersuchten Fällen um 11 % kleiner ist als derjenige (0·223, resp. 0·153) für die anderen Salze (KNO_3, $NaNO_3$ und KCl, bez. $NaNO_3$ und $NaCl$). Bemerkenswert scheint das ähnliche Verhalten der Salzwirkung der Bromide (und Jodide) der Alkalimetalle auf die Rohrzuckerinversion. Dieselbe übertrifft nämlich diejenige der verschiedenen Alkalichloride und -nitrate, die untereinander sehr nahe gleiche Wirkung ausüben, um beinahe denselben Betrag — nämlich 39 %[1]) —, um welchen $NaBr$ die anderen Salze in Bezug auf die hier behandelte Erscheinung (35 %) übersteigt. Wie $KClO_3$ sich in Bezug auf die Salzwirkung bei Inversion von Rohrzucker verhält, ist nicht bekannt, wahrscheinlicherweise würde es nach Analogie etwas schwächere Wirkung haben, wie die Chloride und Nitrate.

Da x um so grösser ist, je kleiner z, so fallen die z-Werte für eine grössere näher aneinander, als für die Konzentration 0·05-norm. Man könnte fragen, ob es nicht vielleicht eine Konzentration giebt, bei welcher z für alle G-Werte gleich ist. Diese Konzentration würde, wenn man mit den oben gegebenen x- und z-Werten rechnete, etwa zwischen 1-norm. und 2-norm. fallen. Da aber diese Rechnungsweise schon bei viel grösseren Verdünnungen ihre Berechtigung einbüsst, und ausserdem die oben abgeleiteten Beziehungen nur als Interpolationsformeln benutzt werden sollen, so hat es kein besonderes Interesse, dieser Frage noch näher zu treten.

Berechnung der Leitfähigkeit einer Mischung von Salzlösungen aus derjenigen ihrer Komponenten. Es ist für die Frage, welche Korrektionen an den oben gegebenen Ziffern anzubringen sind, nötig, sich eine Vorstellung davon zu machen, wie man die Leitfähigkeit einer Mischung von zwei stark dissociierten Elektrolyten zu berechnen hat. In dieser Hinsicht sind zwei Regeln angegeben. Teils kann man die Berechnung mit Hilfe der Entwickelungen betreffs isohydrischer Lösungen ausführen, wobei vorausgesetzt wird, dass der Dissociationsgrad eines starken Elektrolyten nur von der Totalanzahl Ionen pro Liter abhängig ist[2]). Teils kann man auch die von Noyes[3]) angegebene Regel benutzen, dass, wenn man die Konzentration des nicht-dissociierten Anteils eines Salzes kennt, sich der Dissociationsgrad

[1]) Vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 240—241 (1889).

[2]) Vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 284 (1888).

[3]) Noyes, diese Zeitschr. **9**, 603 (1892); Noyes und Abbot, diese Zeitschr. **16**, 125 (1895); Noyes, diese Zeitschr. **27**, 270 (1898).

nach dem Verdünnungsgesetz berechnen lässt. Da diese beiden Rechnungsweisen in vielen Fällen zu sehr verschiedenen Resultaten führen, so ist eine Entscheidung durch die Erfahrung sehr wohl möglich. Angenommen z. B., wir mischen gleiche Teile zweier Salzlösungen, die sehr nahe gleich viele dissociierte Salzmolekeln bei gleicher Konzentration enthalten, wie z. B. Lösungen von KCl und NH_4Cl. Es gilt dann nach dem empirischen Verdünnungsgesetz von van't Hoff[1]) für die beiden KCl- und NH_4-Lösungen, wenn wir wie gewöhnlich die Verdünnung mit V_1, die Dissociationskonstante mit K und den Dissociationsgrad mit α bezeichnen:

$$\frac{\alpha^3}{V^3} \cdot \frac{\alpha^3}{V^3} = K^2 \cdot \frac{(1-\alpha)^4}{V^4},$$

$\frac{\alpha}{V}$ ist die Konzentration des einen oder des anderen Ions, $\frac{1-\alpha}{V}$ diejenige des nicht-dissociierten Salzes, und da die beiden Salze gleich dissociiert sind, so ist K für alle beide gleich gross. Mischen wir die beiden Lösungen, so wird α für die beiden Salze in gleicher Weise zu α, V geht in $2V$ über (die Kontraktion ist thatsächlich äusserst nahe gleich Null), und wir erhalten nach Noyes' Berechnungsweise[2]):

$$\frac{\alpha_1{}^3}{(2V)^3} \cdot \frac{(2\alpha_1)^3}{(2V)^3} = K^2 \frac{(1-\alpha_1)^4}{(2V)^4} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha_1{}^6}{(1-\alpha_1)^4} \cdot \frac{2}{V^2} = K^2,$$

indem die Konzentration des nicht gemeinsamen Ions auf $\frac{\alpha_1}{2V}$ gesunken ist, diejenige des gemeinsamen Ions den Wert $\frac{2\alpha_1}{2V}$ erreicht hat. Man kann folglich durch Einführung des Zahlenwertes von K in diese beiden Gleichungen α und α_1 berechnen. Ermitteln wir diesen K-Wert in dem betreffenden Falle aus der Leitfähigkeit jedes einzelnen Salzes (NH_4Cl oder KCl), so finden wir für K bei mässigen Verdünnungen etwa $K = 1{\cdot}66$. Hieraus folgt für 1-norm. Lösung von KCl und NH_4Cl $\alpha = 0{\cdot}6205$, für $^1/_{10}$-norm. Lösung $\alpha = 0{\cdot}8182$. Dagegen wird nach dieser Berechnungsweise nach der Mischung der beiden Lösungen in den zwei erwähnten Fällen $\alpha_1 = 0{\cdot}5860$, resp. $\alpha_1 = 0{\cdot}7936$, d. h. der Dissociationsgrad sollte zufolge der Mischung um 5·82, resp. 3·01 % sinken. Um ebensoviel würde nach dieser Berechnungsweise die Leitfähigkeit der Mischung unter den Mittelwert der beiden ungemischten Lösungen kommen.

Ganz anders nach der anderen Anschauungsweise. Da der Dissociationsgrad eines Elektrolyten nur von der Totalanzahl Ionen pro Liter

---

1) Diese Zeitschr. **18,** 300 (1895).

2) Vergl. Noyes, diese Zeitschr. **27,** 270 (1898).

abhängt, so müssen zwei Lösungen, die gleich viele Grammionen pro Liter enthalten, bei ihrer Vermischung keine Änderung erleiden, sondern es muss die Leitfähigkeit gleich dem Mittel der Leitfähigkeiten der ursprünglichen Lösungen sein[1]). Ich habe zur Entscheidung der Frage einige Versuche ausgeführt und gebe unten die Versuchsergebnisse an.

Dabei wurde erst die Leitfähigkeit der Mischung der beiden Lösungen, welche zuerst angeführt sind, mit Hilfe der Gesellschaftsrechnung ermittelt, wie die letztere Berechnungsweise verlangt, und nachgesehen, um wie viele Prozente die beobachtete Leitfähigkeit von diesem berechneten Werte verschieden war. Diese prozentische Abweichung ist unten tabelliert.

								Änderung in %	Temp.
5	ccm	1-norm.	*KCl*	+ 5	ccm	1-norm.	NH_4Cl	— 0·04	19·1
5	„	0·1 „	„	+ 5	„	0·1 „	„	— 0·18	19·6
5	„	0·5 „	KNO_3	+ 5	„	0·5 „	$KClO_3$	+ 0·03	19·5
5	„	0·05 „	„	+ 5	„	0·05 „	„	+ 0·12	19·4
0·9	„	„	„	+ 8	„	„	„	+ 0·22	18·5
2	„	„	„	+ 8	„	„	„	+ 0·20	18·5
4	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·05	18·5
8	„	„	„	+ 0·9	„	„	„	+ 0·02	18·5
8	„	„	„	+ 2	„	„	„	— 0·05	18·5
8	„	„	„	+ 4	„	„	„	— 0·02	18·5
8	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·02	18·5
8	„	0·5	„	+ 0·9	„	0·5	„	— 0·03	18·5
8	„	„	„	+ 2	„	„	„	— 0·22	18·5
8	„	„	„	+ 4	„	„	„	— 0·26	18·5
8	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·00	18·5
0·9	„	„	„	+ 8	„	„	„	+ 0·01	18·5
2	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·10	18·5
4	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·06	18·5
8	„	„	„	+ 2	„	„	$NaNO_3$	— 0·00	18·5
8	„	„	„	+ 4	„	„	„	— 0·05	18·5
8	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·05	18·5
2	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·33	18·5
4	„	„	„	+ 8	„	„	„	— 0·30	18·5

Nach diesen Zahlen, welche zeigen, dass die Abweichung zwischen Berechnung nach dem Schema der isohydrischen Lösungen und Erfahrung nie 0·33 % übersteigt, ist es unzweifelhaft, dass diese Berechnungsweise sehr gute Dienste leistet. (Dies wird noch deutlicher, wenn man erwägt, dass die Temperatur nicht genauer als auf 0·1° bestimmt werden konnte, was einem Fehler von etwa 0·2 % entspricht. Die

[1]) Vergl. Arrhenius, diese Zeitschr **2**, 284 (1888).

beiden höchsten Abweichungen sind wahrscheinlich einer Fehlerbeobachtung der Temperatur zuzuschreiben, da dieselbe nach dem Beobachtungsjournal während dieser Bestimmungen relativ stark schwankte.) Man kann wohl sagen, dass die Beobachtung und Rechnung innerhalb der Versuchsfehler vollkommen übereinstimmen. Dagegen giebt die Berechnungsweise nach Noyes vollkommen mit den Beobachtungen unvereinbare Resultate, indem sie 2—6 % niedrigere Werte verlangt. Es scheint demnach unzweifelhaft, dass die theoretischen Gründe, worauf Noyes seine Rechnungsweise baut, nicht von der Erfahrung bestätigt werden. Übrigens haben schon MacGregor, McIntosh, Archibald und McKay die Anwendbarkeit der erstgenannten Rechnungsweise, obwohl bei stärkeren Konzentrationen, nachgewiesen [1].

Die Neutralsalzwirkung. Da die Neutralsalzwirkung bei geringen Konzentrationen der Säure nicht früher ermittelt ist und wahrscheinlicherweise bedeutender ist, als bei grösseren Konzentrationen [2], habe ich durch direkte Versuche die Grösse dieser Einwirkung zu bestimmen versucht, und zwar bei den Konzentrationen 0·125-norm. und 0·025-norm. in Bezug auf das Salz, wozu ich *KCl* wählte, und 0·05-norm., 0·01-norm. und 0·0005-norm. in Bezug auf die Säure (*HCl*). Nachdem diese Wirkung ermittelt war, wurde dieselbe wegen der Erniedrigung des Dissociationsgrades der Säure nach der oben als stichhaltig erwiesenen Rechnungsweise korrigiert [3]. In der unten gegebenen Tabelle sind sowohl die Beobachtungstemperatur, als auch die direkt beobachteten und die korrigierten Werte verzeichnet.

	0·05-n. *HCl*. 25°		0·01-n. *HCl*. 38°		0·0005-n. *HCl*. 52°	
	beob.	korr.	beob.	korr.	beob.	korr.
0·125-norm. *KCl*	0·073	0·117	0·069	0·147	0·045	0·150
0·025-norm. *KCl*	0·028	0·043	0·017	0·040	0·008	0·048

Wie man aus diesen Ziffern ersieht, steigt die (korrigierte) Salzwirkung, obgleich nicht sehr bedeutend, mit der Abnahme der Säurekonzentration. Die Salzwirkung wächst auch nicht, wie bei höheren

---

[1]) MacGregor, Trans. Roy. Soc. Canad. (3) **2**, 65 (1896); (3) **4**, 117 (1898). Phil. Mag. (5) **41**, 276 (1896); **43**, 46 (1897). Trans. Nov. Scot. Inst. Sc. **9**, 101 u. 219 (1895—1896). Phys. Review **8**, 129 (1899). McIntosh, Trans. Nov. Scot. Inst. **9**, 120 (1895—1896). Archibald, ebenda **10**, 33 (1898—1899). McKay, ebenda **9**, 348 (1897—1898).

[2]) Vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 239 (1889). H. Euler, Öfersigt d. Stockh. Akad. 1899, S. 465.

[3]) Diese Korrektionsmethode ist in meiner Arbeit, diese Zeitschr. **4**, 238 (1889) angewandt.

Salzkonzentrationen, diesen Konzentrationen proportional, sondern etwas langsamer. Da es für die unten gemachten Rechnungen nötig ist, die Salzwirkung auch bei anderen Konzentrationen als den angeführten zu kennen, habe ich dieselbe unter der Annahme berechnet, dass, wenn die Salzkonzentration in einer gewissen Proportion a steigt, die Salzwirkung proportional einer Zahl a^α wächst, wo α aus den oben gegebenen Daten leicht zu berechnen ist. Auf diese Weise findet man $\alpha = 0{\cdot}622$, $0{\cdot}808$, resp. $0{\cdot}708$ in drei erwähnten Fällen oder im Mittel $\alpha = 0{\cdot}713$ und erhält folgende kleine Tabelle, wobei der korrigierte Wert für 0·125-norm. *KCl*-Lösung als richtig angenommen ist.

	Konzentration des *H*-Ions		
	0·05-norm.	0·01-norm.	0·0005-norm.
0·125-norm. *KCl*	0·117	0·147	0·150
0·05 „ „	0·064	0·076	0·078
0·025 „ „	0·037	0·046	0·048
0·0125 „ „	0·023	0·028	0·029
0·0075 „ „	0·016	0·020	0·020

Diese Ziffern bedeuten, dass z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit bei Inversion mittels 0·05-norm. *HCl* durch einen Zusatz von 0·125-norm. *KCl* diejenige ohne Zusatz um 11·7 % übersteigt. Die Ziffern für 0·05-norm. sind durch Interpolation, diejenigen für 0·125-norm. und 0·0075-norm. durch Extrapolation gewonnen. Die letzten Zahlen sind aber so klein, dass der totale Fehler doch nicht mehr als einen verschwindenden Bruchteil eines Prozentes erreichen dürfte. Es verdient vielleicht erwähnt zu werden, dass, wenn man aus diesen Zahlen zur entgegengesetzten Seite extrapoliert, man für die Wirkung von 0·4-norm. *KCl* auf die Inversion durch 0·05-norm. *HCl* die Zahl 0·269 findet. Diese Zahl stimmt genügend gut mit der früher gefundenen 0·244 überein[1]).

Die oben gegebenen Ziffern gelten wohl eigentlich für *KCl*, da aber die Salzwirkung bei den anderen angewandten Salzen — ausgenommen *NaBr* und $KClO_3$ — sehr nahe mit derjenigen von *KCl* übereinstimmt[2]), so kann man die oben angeführten Zahlen ohne merklichen Fehler für die anderen Salze verwenden, deren Wirkungen oben zu einem Mittelwert zusammengeführt wurden. Die Temperatur hat auch etwas Einfluss auf die Neutralsalzwirkung, unter 40° scheint derselbe aber, wenigstens bei den hier angewandten Verdünnungen, zu vernachlässigen zu sein[3]).

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 240 (1888).

[2]) Loc. cit. [3]) Vergl. Euler, loc. cit., S. 472.

Korrektion wegen der unvollständigen Dissociation. Wenn Essigsäure mit Chlornatriumlösung gemischt wird, so bildet sich zum Teil Chlorwasserstoff und Natriumacetat, während der grösste Teil unverändert in Form von Essigsäure und Chlornatrium verbleibt. Man kann das Gleichgewichtsproblem einer solchen komplizierten Mischung vollständig lösen, indem die Zusammensetzung genau dieselbe ist, wie wenn man die vorhandenen Körper in vier isohydrischen Lösungen verteilte, von welchen jede nur einen von den vier möglichen Körpern enthielte. Ausserdem müsste die totale Wassermenge der vier gedachten Lösungen gleich der Wassermenge in der Mischung sein, und die Bedingung erfüllt sein, dass das Produkt der angenommenen Ionenmengen von zwei der vier Körper, welche kein gemeinsames Ion besitzen, z. B. HCl und $NaCH_3COO$, gleich dem entsprechenden Produkte der Ionenmengen der beiden anderen Körper, HCH_3COO und $NaCl$, ist. Diese Regel giebt eine ganz gute Übersicht über die Verhältnisse[1]. Sie führt zu folgenden Gleichungen, welche zur Berechnung des Gleichgewichts im vorliegenden Falle genügen:

$$a d_1 (a d_1 + b d_2 + c d_3 + e d_4) = K V . a (1 - d_1)$$

und:

$$b d_2 . c d_3 = a d_1 . c d_4 ,$$

worin a, b, c und e die Mengen von Essigsäure, Natriumacetat, HCl und $NaCl$ in der Mischung d_1, d_2, d_3 und d_4 ihre Dissociationsgrade, K die Dissociationskonstante der Essigsäure und V die Verdünnung bezeichnen. Man hat hier nur zwei Unbekannte; denn wenn man von 1 g-Mol. Essigsäure und n g-Mol. Chlornatrium in V Liter ausgeht, und x g-Mol. davon zu Chlorwasserstoff und Natriumacetat umgesetzt sind, so gilt offenbar:

$$b = c = x; \quad a = 1 - x; \quad e = n - x.$$

d_2, d_3 und d_4, die Dissociationsgrade der stark dissociierten Elektrolyte, sind sehr leicht zu berechnen, da sie nur von der Totalmenge der Ionen $a d_1 + b d_2 + c d_3 + e d_4$ abhängen, und man für die Berechnung von d_2, d_3 und d_4 als erste Annäherung diese Totalmenge gleich der zugesetzten Chlornatriummenge setzen kann. Danach sollen d_1 und x berechnet werden, was durch successive Annäherungen geschehen muss.

[1] Ich bin auf diesen Gegenstand näher eingegangen, weil häufig Missverständnisse vorgekommen sind, indem man die Schwierigkeit hervorgehoben hat, zu bestimmen, welchem Elektrolyten die verschiedenen Ionen zuzuteilen sind. Es möge auch hervorgehoben werden, dass in vielen solchen Fällen Dissociationsgrade der schwach dissociierten Elektrolyten, z. B. Essigsäure, vorkommen, welche in einheitlichen Lösungen (Essigsäure + Wasser) nicht bekannt sind, was natürlicherweise die Anwendbarkeit der Rechnungsmethode nicht beeinträchtigt. Vgl. diese Zeitschr. 5, 8 (1890).

Für gewöhnlich, nämlich wenn ad_1 gering ist, sind diese Annäherungen bald berechnet, sonst können, wie für Phosphorsäure, die Rechnungen langwierig werden. Aus dieser Rechnung geht hervor, dass die Anzahl der Wasserstoffionen einer Essigsäurelösung etwas zunimmt, wenn man ein Neutralsalz einer starken Säure mit einer starken Basis zusetzt. Und zwar ist die Zunahme um so grösser, je grösser die zugesetzte Salzmenge ist. Wegen des Rückganges des Dissociationsgrades von HCl und von Neutralsalzen mit steigender Temperatur wächst auch diese Wirkung etwas mit der Temperatur. Ich habe in folgender Tabelle diese Wirkung nach den Berechnungen zusammengestellt, und zwar für drei Temperaturen, 19°, 38° und 52°. Die Zahlen bedeuten die relative prozentische Zunahme der Anzahl der Wasserstoffionen. So z. B. giebt die Zahl 4·5 für 0·025-norm. Essigsäure und 0·125-norm. Salz bei 19° an, dass die Anzahl der Wasserstoffionen einer solchen Säurelösung durch Zusatz von 0·125-norm. Salz um 4·5 % steigt.

	Essigsäure			Ameisensäure	Posphorsäure	Essigsäure
	0.001-n. bei 52°	0.025-n. bei 38°	0.5-n. bei 38°	0.333-n. bei 38°	0.5-n. bei 38°	0.5-n. bei 19°
0·0075-norm. Salz	0·1	0·6	0·5	1·2	—	0·5
0·0125 „ „	1·3	1·5	1·6	1·6	—	1·5
0·025 „ „	1·4	1·6	1·7	2·0	0·0	1·5
0·050 „ „	2·5	3·0	3·0	3·0	0·9	2·7
0·125 „ „	4·0	5·0	5·0	4·7	1·9	4·5

Die wegen dieses Umstandes anzubringende Korrektion ist offenbar nicht gross, so lange man nicht zu grösseren Konzentrationen, wie die hier benutzten, geht. Dies ist auch sehr vorteilhaft, denn bei grösseren Konzentrationen wird die Berechnung des Dissociationsgrades der Salze wegen des unbekannten Einflusses der inneren Reibung und anderer störender Umstände unsicher, und davon hängt die Grösse der Korrektion ab. Ausserdem kann man dann nicht den Dissociationsgrad der vier Salze KNO_3, $NaNO_3$, KCl und $NaCl$ gleich setzen und folglich nicht eine gemeinsame Tabelle für diese vier Salze aufstellen. Die Dissociationsgrade, welche ich bei der Berechnung obiger Tabelle benutzt habe, sind aus Kohlrausch und Holborns Tabellen[1]) durch Interpolation berechnet und haben folgende Werte:

	Salz	K-Acetat	HCl oder HNO_3
0·0075-norm.	0·949	0·946	0·964
0·0125 „	0·936	0·930	0·961

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 159—160. Leipzig 1898.

	Salz	K-Acetat	HCl oder HNO_3
0·025-norm.	0·916	0·907	0·952
0·05 „	0·888	0·877	0·938
0·125 „	0·843	0·826	0·906
0·325 „	0·783	0·755	0·872

Die Dissociationskonstanten der Säuren sind älteren Bestimmungen von mir entnommen. Dabei wurde für die Temperatur linear interpoliert. Die Dissociationskonstante für Ameisensäure und Phosphorsäure wurde für jede spezielle Konzentration bestimmt, da sie mit dieser Grösse veränderlich ist.

Die Wirkung der Salze auf die Dissociationskonstante der Säuren. Nachdem wir jetzt zuerst die Totalwirkung (z) der Salze auf die Reaktionsgeschwindigkeit und dann den Einfluss (α) des Salzes an und für sich auf die Beschleunigung des Vorganges, sowie die daraus folgende Zunahme (β) der Anzahl der dissociierten Wasserstoffionen in der Lösung kennen gelernt haben, hält es nicht schwer, die eigentliche Einwirkung (ε) des Salzes auf die Stärke der schwachen Säure zu berechnen. Dieselbe lässt sich offenbar durch folgende Formel wiedergeben:

$$\varepsilon = \frac{1+z}{(1+\alpha)(1+\beta)}.$$

(Aus dieser Änderung der Stärke lässt sich die Zunahme der Dissociationskonstante sehr leicht berechnen. Für schwach dissociierte Säuren ist sie mit grosser Annäherung dem Quadrat (ε^2) der Stärkezunahme proportional.) Die so gefundenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Daselbst steht erst Konzentration der Säure und des Salzes S (KNO_3, $NaNO_3$, KCl und $NaCl$)[1]), sowie Temperatur. Daneben steht unter H die Anzahl H-Ionen der reinen Säurelösung pro Liter, wobei die Ziffer 1 0·0001-norm. Lösung entspricht. E bedeutet Essigsäure, A Ameisensäure und P Phosphorsäure. Darnach kommt die aus den Beobachtungsdaten genommene Verhältniszahl $(1+z)$ dividiert durch die Korrektionen $(1+\alpha)$ und $(1+\beta)$ und zuletzt der halbe dekadische Logarithmus der Dissociationskonstante $^1/_2 \log \Delta$, wobei unter „beob.“ die in oben angegebener Weise ermittelte Zahl, unter „ber.“ eine entsprechende in unten dargelegter Weise berechnete Zahl benutzt wurde. Für Δ ist als Einheit dessen Wert ohne Salzzusatz genommen.

[1]) Wenn Versuche mit gleichen Konzentrationen von mehreren Salzen vorlagen, wurde das Mittel genommen.

Lösung		Temp.	H	ε	$^1/_2 \log \Delta$ beob.	ber.
0·001 E	+ 0·125 S	57°	1·2	1·561 : 1·150 . 1·040 = 1·306	0·1229	0·1208
„	+ 0·025 S	„	„	1·297 : 1·048 . 1·014 = 1·221	0·0913	0·0937
0·005 E	+ 0·125 S	„	2·75	1·196 : 1·048 . 1·015 = 1·124	0·0523	—
0·025 E	+ 0·125 S	38	6·57	1·359 : 1·150 . 1·050 = 1·126	0·0524	0·0504
„	+ 0·050 S	„	„	1·223 : 1·078 . 1·030 = 1·102	0·0426	0·0419
„	+ 0·025 S	„	„	1·156 : 1·048 . 1·016 = 1·085	0·0361	0·0354
„	+ 0·0125 S	„	„	1·109 : 1·029 . 1·015 = 1·061	0·0261	0·0290
„	+ 0·0075 S	„	„	1·083 : 1·020 . 1·006 = 1·055	0·0237	0·0244
*0·05 E	+ 0·125 S	40	9·2	1·339 : 1·149 . 1·050 = 1·110	0·0458	0·0452
* „	+ 0·05 S	„	„	1·211 : 1·078 . 1·030 = 1·091	0·0382	0·0371
* „	+ 0·025 S	„	„	1·146 : 1·048 . 1·016 = 1·076	0·0322	0·0310
* „	+ 0·0125 S	„	„	1·097 : 1·029 . 1·015 = 1·050	0·0215	0·0250
0·1 E	+ 0·125 S	38	13·1	1·300 : 1·149 . 1·050 = 1·077	0·0326	—
„	+ 0·125 $NaBr$	„	„	berechnet = 1·104	—	0·0432
„	+ 0·0312 „	„	„	1·189 : 1·076 . 1·030 = 1·073	0·0306	—
0·5 E	+ 0·125 S	„	29·3	1·276 : 1·148 . 1·050 = 1·059	0·0249	0·0267
„	+ 0·025 S	„	„	1·109 : 1·047 . 1·017 = 1·042	0·0178	0·0161
„	+ 0·125 S	19·1	„	1·266 : 1·148 . 1·045 = 1·055	0·0235	0·0231
„	+ 0·025 S	„	„	1·096 : 1·047 . 1·015 = 1·032	0·0134	0·0138
0·0167 A	+ 0·125 S	38	16·5	1·309 : 1·149 . 1·047 = 1·088	0·0387	0·0359
„	+ 0·025 S	„	„	1·117 : 1·047 . 1·021 = 1·045	0·0200	0·0233
0·067 A	+ 0·125 S	„	34·5	1·287 : 1·148 . 1·047 = 1·071	0·0307	0·0330
„	+ 0·025 S	„	„	1·121 : 1·046 . 1·021 = 1·049	0·0217	0·0195
*0·167 A	+ 0·125 S	„	57·0	1·259 : 1·148 . 1·047 = 1·048	0·0206	—
0·333 A	+ 0·125 S	„	81·0	1·252 : 1·147 . 1·047 = 1·042	0·0183	0·0183
„	+ 0·025 S	„	„	1·090 : 1·046 . 1·020 = 1·029	0·0094	0·0093
0·025 P	+ 0·125 S	„	98·2	1·215 : 1·146 . 1·008 = 1·052	0·0294	0·0281
„	+ 0·025 S	„	„	1·067 : 1·040 . 1·005 = 1·021	0·0123	0·0138
0·1 P	+ 0·125 S	„	258	1·216 : 1·132 . 1·018 = 1·055	0·0276	—
„	+ 0·125 S	25	„	1·197 : 1·132 . 1·018 = 1·039	0·0196	—
0·5 P	+ 0·125 S	38	782	1·149 : 1·095 . 1·019 = 1·029	0·0127	0·0119
„	+ 0·025 S	„	„	1·035 : 1·030 . 1·000 = 1·005	0·0023	0·0033

Bei allen Versuchen enthielten die Lösungen 100 g Rohrzucker auf 1 Liter der Lösung, nur in den mit * bezeichneten war die Konzentration geringer, nämlich bei den Versuchen mit 0·05-norm. Essigsäure 50 g und bei denjenigen mit 0·167-norm. Ameisensäure 40 g pro Liter. Zur Berechnung der Korrektion wegen Salzwirkung bei 0·5-norm. P wurden die Beobachtungen von Euler[1]) zur Interpolation verwendet.

Was zuerst die Versuche mit niedrigem Zuckergehalt angeht, so zeigen sie keine Abweichung von denjenigen bei höherem (100 g pro Liter). (Durch Interpolation zwischen den E-Werten (0·126 und 0·077)

[1]) Öfversigt der Stockholmer Akademie 1899, S. 470.

für 0·025-norm. und 0·1-norm. Essigsäure bei 0·125-norm. Salzgehalt und 100 g Zucker pro Liter findet man für 0·05-norm. Essigsäure unter übrigens gleichen Umständen die Zahl $E = 1{\cdot}102$, während die Beobachtung $E = 1{\cdot}110$ bei halb so grossem Zuckergehalt ergiebt. Die beiden E-Werte stimmen offenbar innerhalb der Versuchsfehler. Ebenfalls liegt der E-Wert für 0·167-norm. Ameisensäure etwas über demjenigen für 0·333-norm. Ameisensäure, wie zu erwarten ist.) Wie vorhin, zeigt sich auch jetzt nach erfolgter Korrektion, dass $NaBr$ eine viel grössere Einwirkung auf den Dissociationsgrad der Essigsäure ausübt, als andere Salze ($NaNO_3$), indem in dem untersuchten Falle 0·0312-norm. $NaBr$ ungefähr gleich kräftig wirkt wie die vierfache Menge (0·125-norm.) $NaNO_3$. Ebenso bleibt nach Einführung der Korrektionen die Regelmässigkeit bestehen, dass steigende Temperatur die untersuchte Erscheinung etwas, aber nicht viel, erhöht, wie dies die Ziffern für 0·5-norm. Essigsäure und 0·1-norm. Phosphorsäure zeigen.

Es geht schon aus einem Überblick über diese Ziffern hervor, dass in den ε-Werten dieselbe Eigentümlichkeit hervortritt, wie vorhin in den z-Werten, nach welcher $\frac{z_{125}}{z_{25}}$, d. h. das Verhältnis zwischen den Zunahmen der Stärke der Säure bei Zusatz von 0·125-norm., resp. 0·025-norm. Salz mit steigendem H-Gehalt stetig zunimmt. Um eine geeignete Formel zur Darstellung dieses Verhältnisses zu finden, suchen wir die entsprechende Eigenschaft bei den Salzen auf. Für dieselben gilt mit recht grosser Annäherung die van't Hoffsche Formel:

$$\frac{C_j^{3/2}}{C_S} = K,$$

worin C_j die Konzentration der Ionen, C_S diejenige des undissociierten Salzes, und K eine Konstante bedeuten. Schreiben wir diese Formel in der Form:

$$\frac{C_j^2}{C_S} = \sqrt{C_j}\,.\,K = D,$$

so erhalten wir eine der Ostwaldschen Formel für schwache Säuren entsprechende Änderung, worin $\sqrt{C_j}\,.\,K$ für Salze die Dissociationskonstante D für schwache Säuren ersetzt. Mit anderen Worten, die „Dissociationskonstante" wächst bei den Salzen der Quadratwurzel aus der Konzentration des dissociierten Anteils proportional. Nehmen wir jetzt an, wir haben ein Salz wie KCl in einer solchen Verdünnung, dass die Konzentration der Ionen C_0 ist, so wird die Grösse der Dissociationskonstante:

$$D_0 = K\sqrt{C_0}.$$

Setzen wir nun zu dieser Lösung eine neue Menge desselben Salzes zu,

so dass C_0 bei einem Versuch um C_1, bei einem anderen Versuch um C_2 zunimmt, so ändert sich die Dissociationskonstante und nimmt die respektiven Werte an:

$$D_1 = K\sqrt{C_0 + C_1}; \quad D_2 = K\sqrt{C_0 + C_2}.$$

Sei nun C_0 ein sehr geringer Wert, C_1 und C_2 zwei konstante Grössen ($C_1 > C_2$), die z. B. 0·125-norm., resp. 0·025-norm. entsprechen, wobei $C_1 = 0{\cdot}1046$, $C_2 = 0{\cdot}02285$, so wird:

$$\log\frac{D_1}{D_0} : \log\frac{D_2}{D_0} = {}^1/_2 \log\frac{C_0 + C_1}{C_0} : {}^1/_2 \log\frac{C_0 + C_2}{C_0}.$$

$\frac{D_1}{D_0}$ ist, was wir vorhin mit $\varDelta_{125}$ bezeichnet haben, und $\frac{D_2}{D_0}$ entspricht $\varDelta_{25}$. Folglich ist:

$$\log\varDelta_{125} : \log\varDelta_{25} = \log\frac{C_1 + C_0}{C_0} : \log\frac{C_2 + C_0}{C_0}. \tag{1}$$

Es ist offenbar, dass das rechte Glied um so grösser wird, je grösser die Konzentration der ursprünglichen Lösung ist. Wir fanden soeben, dass dasselbe zutrifft, wenn man Salz zu einer Säure setzt, denn je grösser die Konzentration der H-Ionen ist, desto erheblicher wird auch $\varDelta_{125} : \varDelta_{25}$ und folglich auch $\log\varDelta_{125} : \log\varDelta_{25}$. Aus diesem Grunde habe ich oben ${}^1/_2 \log\varDelta$ tabelliert. Zum Vergleich ist unter „ber." ein berechneter Wert von ${}^1/_2 \log\varDelta$ nach der letzten Formel ermittelt, indem C_0 gleich dem Gehalt der Säurelösung an H-Ionen gesetzt wurde. Für jede Säurelösung, bei welcher Versuche mit mehreren Salzgehalten vorliegen, wurde folglich aus den Versuchen selbst eine Konstante aus dem Mittelwert (M) der Werte:

$$\log\varDelta_a : \log\frac{C_a + C_0}{C_0}$$

berechnet und mit Hilfe dieses M-Wertes die Grössen ${}^1/_2 \log\varDelta_a$ zurückberechnet. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Grössen und den berechneten ist ganz überraschend und fällt gänzlich innerhalb der Versuchsfehler. Eine Differenz von 0·0043 ($= \log 1{\cdot}01$) in dem ${}^1/_2 \log\varDelta$ entspricht nämlich höchstens einem Prozent in dem Versuchsfehler. Die mittlere Differenz beträgt nun nicht mehr als 0·0014. Dieser Umstand zeigt, dass dieselbe Regelmässigkeit, welche bei den Salzen zutrifft, hier ihre Bestätigung findet, d. h. wenn man verschiedene Mengen eines Salzes einmal zu einer Lösung einer schwachen Säure, ein anderes Mal zu einer Lösung des Salzes selbst hinzusetzt, so ändert sich die Dissociationskonstante in den beiden Fällen nach demselben Gesetz; nur ist die Änderung viel grösser im zweiten Falle.

Nachdem wir jetzt erforscht haben, wie die Dissociationskonstante bei Konstanthalten der Säure (C_0) und Veränderung der zugesetzten Salzmenge sich ändert, ist die nächste Aufgabe, nachzuforschen, wie die Dissociationskonstante sich verhält, wenn wir die Salzmenge (C_1) konstant halten und die Säuremenge variieren. Zu diesem Zweck benutzen wir die berechneten $\log \Delta_{125}$ und ermitteln daraus einen Wert $z = \Delta_{125} - 1$. Für diese Grösse, die unten tabelliert ist, habe ich einen, wie soeben beschrieben, ermittelten beobachteten und einen berechneten Wert angegeben. Ausserdem stehen in der Tabelle folgende Grössen angegeben: zuerst die Säurelösung und ihre Temperatur und Gehalt an *H*-Ionen, dann eine Grösse $\sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} - 1$, $z_{\text{beob.}}$, $z_{\text{ber.}}$ und zuletzt n das bei der Berechnung jedem $z_{\text{beob.}}$-Werte beigelegte Gewicht.

Säurelösung		Temp.	H	$\sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} - 1$	z beob.	z ber.	n
0·001-norm.	*E*	57°	1·2	28·54	0·74	0·67	2
0·005 „	*E*	55	2·75	18·53	0·38	0·43	1
0·025 „	*E*	38	6·57	11·66	0·27	0·26	8
0·05 „	*E*	40	9·20	9·71	0·23	0·23	4
0·1 „	*E*	38	13·1	7·99	0·16	0·19	1
0·5 „	*E*	38	29·3	5·06	0·13	0·12	2
0·5 „	*E*	19	29·3	5·06	0·10	—	—
0·0167 „	*A*	38	16·5	7·02	0·18	0·20	2
0·067 „	*A*	38	34·5	4·6	0·16	0·14	3
0·167 „	*A*	38	57·0	3·4	0·10	0·10	2
0·333 „	*A*	38	81·0	2·73	0·08	0·08	2
0·025 „	*P*	38	98·2	2·41	0·14	0·17	2
0·1 „	*P*	38	258	1·25	0·13	0·09	1
0·1 „	*P*	25	274	1·25	0·09	—	—
0·5 „	*P*	38	782	0·53	0·06	0·04	2

Zur Auffindung einer Formel, welche zur Berechnung von z dienen kann, benutzen wir wiederum die van't Hoffsche Formel. Es gilt nach dieser:

$$\Delta_{125} = 1 + z = \sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}},$$

oder:

$$z = \sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} - 1. \qquad (2)$$

Da C_1 konstant und in den meisten Fällen sehr gross gegen C_0 ist, so ändert sich z beinahe umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus C_0. (Diese Regelmässigkeit war so auffallend, dass sie mich bewog, eine Relation aufzusuchen, nach welcher diese Veränderlichkeit sehr nahe zutreffen würde.) Obgleich die Übereinstimmung in diesem Falle nicht

so ausgeprägt ist, wie im vorhin behandelten, so kann sie jedoch als sehr befriedigend erachtet werden. Es ist eigentlich nur die erste Ziffer, welche etwas grösser ausfällt, als man erwarten könnte. Dies rührt wahrscheinlicherweise davon her, dass dabei eine Korrektion für die eigentliche Salzwirkung verwendet wurde, die für eine viermal höhere Konzentration der Wasserstoffionen gültig ist, und es ist gar nicht undenkbar, dass dieselbe um etwa 1 % unrichtig ist, was den Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung zum grössten Teil erklären könnte. Die mittlere Abweichung ist sehr gering und beträgt nur 0·016, was durch einen Versuchsfehler von etwa 0·5 % erklärt werden kann. In Anbetracht, dass auch in den Korrektionen Fehler vorkommen können, hat man wohl keine bessere Übereinstimmung zu erwarten [1]).

Es ist wohl zu bemerken, dass, während bei den Salzen die Gleichheit gilt:

$$z = \sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} - 1,$$

so findet bei den Säuren nur Proportionalität zwischen den beiden Grössen statt, indem

$$z = k\left(\sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} - 1\right).$$

Die Konstante k ist für verschiedene Säuren verschieden, sie ist nämlich für:

Essigsäure	$k = 0{\cdot}0235$;	$D_{0.5} = 1{\cdot}73 . 10^{-5}$
Ameisensäure	$k = 0{\cdot}0293$;	$D_{0.5} = 2{\cdot}03 . 10^{-4}$
Phosphorsäure	$k = 0{\cdot}0705$;	$D_{0.5} = 1{\cdot}45 . 10^{-2}$
für Salze (KCl)	$k = 1$;	$D_{0.5} = 1{\cdot}47$.

[1]) Die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung könnte auch darauf hindeuten, dass D für die Salze nach einer etwas anderen Potenz von der Konzentration wächst, als der Quadratwurzel proportional. In der That scheint diese Potenz bei nicht allzu geringen Konzentrationen für Salze, wie die untersuchten KCl, $NaCl$, KNO_3 und $NaNO_3$, etwas über 0·5 zu liegen. Eine Berechnung aus den älteren Daten von Kohlrausch ergiebt die Exponenten 0·582, 0·551, 0·445 und 0·528, also im Mittel 0·527 (Euler, Öfversigt der Stockh. Akad. 1899, S. 102). Diese Berechnung wird aber kaum durch die neueren Bestimmungen von Kohlrausch und Maltby bestätigt, indem die vier Salze zwischen den Verdünnungen 1000 und 100, resp. 100 und 10 folgende Exponenten ergeben: 0·501, 0·492, 0·489 und 0·495, Mittel 0·494, resp. 0·544, 0·522, 0·474 und 0·495, Mittel 0·509. Da indessen die Rechnungen bei den grösseren Verdünnungen mit grösseren wahrscheinlichen Fehlern behaftet sind, so kommt doch im Totalmittel ein Exponent heraus, der etwas über 0·5 liegt. Im allgemeinen scheint nach allen Bestimmungen der Exponent mit der Konzentration nicht unbedeutend zuzunehmen, was darauf hinzudeuten scheint, dass bei sehr grossen Verdünnungen die Salze sich immer näher dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz anschliessen, was wohl auch als wahrscheinlich vorfällt.

Diese Konstante giebt die quantitative Wirkung des Salzzusatzes an. Dieselbe ist also bei Essigsäure etwa 40, bei Ameisensäure etwa 30 und bei Phosphorsäure etwa 14 mal geringer als bei den Salzen. Neben den Werten von k habe ich die Dissociationskonstante ($D_{0.5}$) der betreffenden Elektrolyte geschrieben, und zwar diejenige, welche für 0·5-norm. Lösungen zutrifft. Die beiden Grössen scheinen einander einigermassen parallel zu laufen. Es scheint demnach verständlich, dass gerade die am meisten dissociierten Körper im allgemeinen am meisten von dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz abweichen. Bei der Essigsäure ist die Abweichung bekanntlich sehr gering, sogar zweifelhaft, jedoch zeigt D (Ostwald, diese Zeitschr. **3**, 174) eine kleine Zunahme mit der Konzentration, bedeutend grösser ist dieselbe bei der Ameisensäure, wo D den Wert $1{\cdot}75.10^{-4}$ in 0·025-norm. Lösung besitzt gegen $2{\cdot}03.10^{-4}$ in 0·5-norm. Lösung, und bei der Phosphorsäure, wo die entsprechenden Werte $6{\cdot}34.10^{-3}$, resp. $14{\cdot}5.10^{-3}$ sind. Bei einem Salze würde die Zunahme in diesem Falle ungefähr wie $\sqrt{0{\cdot}350}$: $\sqrt{0{\cdot}0279} = 3{\cdot}54$ sein.

Jedenfalls zeigt die vorliegende Untersuchung, dass nur ein quantitativer Unterschied zwischen den verschiedenen Elektrolyten besteht, alle weichen sie von dem Verdünnungsgesetz ab, aber im allgemeinen um so mehr, je grösser der Dissociationsgrad bei gleicher Verdünnung ist. Und wenn man zu der Lösung einer (schwachen) Säure oder eines Salzes ein Salz in immer steigender Menge setzt, so nimmt die Dissociationskonstante der Säure nach denselben Gesetzen wie diejenige des Salzes zu. Ebenso wenn man zu einer gegebenen Salzlösung immer wachsende Mengen einer (schwachen) Säure oder eines Salzes hinzusetzt, so ändert sich die Beeinflussung der Dissociationskonstante des zugesetzten Körpers durch die ursprünglich vorhandene Salzmenge nach demselben Gesetz, derselbe mag eine (schwache) Säure oder ein (stark dissociiertes) Salz sein. Ohne Zweifel gelten dieselben Beziehungen auch für die Basen, obgleich wir, weil sie noch nicht näher untersucht sind, nichts Sicheres darüber wissen.

Das Massenwirkungsgesetz. Nach diesen Erörterungen scheint es natürlich zu fragen, wie wohl der analytische Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes in diesem Falle zu formulieren ist. Für die Salze gilt mit recht grosser Annäherung die Relation van't Hoffs:

$$C_a^2 = K(C_a)^\alpha . C_S,$$

worin C_a die Konzentration des Anions bedeutet und $K(C_a)^\alpha$ als Ersatz der Dissociationskonstante in Ostwalds Gleichung anzusehen ist. Nennen wir diesen Ersatz der Kürze halber Dissociationsfaktor. Bei einem ein-

heitlichen Salz ist also dieser Dissociationsfaktor proportional der Potenz α (nahezu $= 0{\cdot}5$) der Konzentration der Ionen des Salzes. Setzt man nun einen zweiten dissociierten Körper dazu, dessen Ionenkonzentration C_a' sein mag, so deuten die oben angeführten Untersuchungen über Leitfähigkeit von Mischungen darauf hin, dass der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes folgende Form annimmt:

$$C_a C_k = K(\Sigma C_a)^\alpha . C_S. \tag{4}$$

In diesem Falle sind nämlich nicht die Konzentrationen C_a und C_k des Anions und des Kations notwendigerweise gleich, wenn z. B., wie in den oben angeführten Fällen, das zugesetzte Salz eine von den ursprünglichen Ionen enthält. ΣC_a bedeutet die Totalsumme der einen Art (z. B. der positiven) von Ionen. Wir setzen voraus, dass wir uns nur mit 1×1-wertigen Elektrolyten beschäftigen, so dass

$$\Sigma C_a = C_k$$

ist. Die vorletzte Gleichung (4) führt, wie leicht einzusehen, zu denselben Bedingungen, welche ich für isohydrische Lösungen abgeleitet habe unter Annahme, dass der Dissociationsfaktor konstant ist. Wenn nämlich der Dissociationsfaktor eines jeden Salzes nur von der Totalkonzentration ΣC_a der Ionen abhängt, und man zwei oder mehrere isohydrische Lösungen mischt, so wird das alte Gleichgewicht unter den Ionen und dem nicht-dissociierten Teile nicht verändert. Es bleibt nämlich, da keine Volumänderung bei der Mischung eintritt, und da die Ionenkonzentration in allen Lösungen gleich ist, die totale Ionenkonzentration vor und nach der Mischung gleich. Folglich ändert der Dissociationsfaktor eines Salzes seine Grösse bei der Mischung nicht, sondern man kann denselben für jeden einzelnen Fall als konstant betrachten, infolge dessen offenbar die alten Ableitungen[1]) gültig bleiben. Die Erfahrung betreffs der Leitfähigkeit von Mischungen führt folglich für stark dissociierte Elektrolyte zu dem Schluss, dass der Dissociationsfaktor nur von der Totalkonzentration der Ionen abhängen kann. Die davon abweichende Ansicht von Noyes und Abbot[2]), dass der Dissociationsfaktor nur von der Konzentration des nicht-dissociierten Anteils abhänge, ist auch, wie früher gesehen, ganz unhaltbar.

Bei den Säuren gilt dieselbe Gleichung wie für die Salze. Für starke Säuren besitzt α, wie van't Hoff[3]) an HCl, HBr, HJ, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$ nachgewiesen hat, etwa den Wert 0·5. Für Phosphorsäure ist

[1]) Diese Zeitschr. **2,** 285, 293 u. 294 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **16,** 138 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **18,** 300 (1895).

$\alpha = 0.4$ etwa, für Ameisensäure $\alpha = 0.09$ nach den vorhin gegebenen Daten. Für Essigsäure, wie für alle Säuren, deren Dissociationskonstante mit der Verdünnung sich nicht merklich ändert, ist α sehr nahe gleich Null.

Setzen wir zu dieser Säure ein Salz, so ändert sich die Dissociationsfunktion nach dem vorhin Gesagten, und zwar proportional einer Potenz von $\Sigma C_a : C_a$, d. h. für diesen Fall gilt die Gleichung:

$$C_j^z = K\left(\frac{\Sigma C_a}{C_a}\right)^{\alpha_1} (C_a)^\alpha \, C_S.$$

α_1 ist nicht gleich α und scheint für Essigsäure und Ameisensäure mit der Verdünnung langsam zu wachsen. Die oben gegebenen Daten führen zu folgenden α_1-Werten:

Für Essigsäure	$\alpha_1 = 0.007\, V^{1/4}$
„ Ameisensäure	$\alpha_1 = 0.009\, V^{1/4}$
„ Phosphorsäure	$\alpha_1 = 0.06.$

V bedeutet hier das Volumen, in welchem ein Grammion sich in der Lösung befindet. Ich will die hier angeführten α_1-Werte nicht als definitive angeben, da in den oben angeführten Versuchen die V-Werte zu wenig verändert worden sind, um die genaue Grösse von α_1 festzustellen; sie mögen nur zur Orientierung dienen. (Die Erfahrungen betreffs der Wirkung von $NaBr$, welche grösser ist als diejenige anderer Salze, deuten darauf hin, dass im Ausdruck ΣC_a, resp. ΣC_k vielleicht jedes C_a, resp. C_k mit einem Faktor zu multiplizieren ist, der demnach für Br grösser wäre wie für Cl oder NO_3.)

Jedenfalls wäre nach dem oben Gesagten der allgemeinste Ausdruck für die Bedingung, dass Ionen und nicht-dissociierter Anteil eines Elektrolyten im Gleichgewicht stehen:

$$C_a' C_k = \left(\frac{\Sigma C_a}{C_a}\right)^{\alpha_1} (C_a)^\alpha \, K . C_S,$$

welche bei Gleichsetzen von α und α_1 in die oben gegebene Gleichung für Salze übergeht. Sind keine fremden Körper zugesetzt, wird:

$$\Sigma C_a = C_a = C_k,$$

und es folgt die Gleichung:

$$C_a^z = (C_a)^\alpha \, K . C_S.$$

Da α und α_1 nicht gleich zu sein scheinen (betreffs schwacher Säuren), so kann man (streng genommen) die Leitfähigkeit einer schwachen Säure bei Anwesenheit von anderen Elektrolyten nicht nach den Regeln für isohydrische Lösungen berechnen. Aber da α_1 und α sehr gering sind, kann man für Mischungen schwacher Säurelösungen ohne nennens-

werten Fehler den Dissociationsfaktor konstant setzen, d. h. die Regeln für isohydrische Lösungen gelten auch hier, wie die Erfahrung bestätigt.

Bemerkungen betreffs der Leitfähigkeit der Salze. Bekanntlich wird bei der Berechnung der Leitfähigkeit der Salze diejenige des zur Lösung verwendeten Wassers abgezogen. Diese Korrektion, deren Notwendigkeit schon bei den ersten Untersuchungen über verdünnte Lösungen eingesehen wurde, wäre ganz richtig, wenn die Leitfähigkeit des Wassers von einem Salz herrührte. Sie wäre auch richtig, wenn die Leitfähigkeit von einer Säure oder von sowohl Salz wie Säure herrührte, falls, wie früher angenommen wurde, der Dissociationsgrad der Säure nicht durch den Salzzusatz geändert werden würde. Nun rührt wohl die Leitfähigkeit des bei Widerstandsbestimmungen verwendeten Wassers zum Teil von aufgelöstem Salz, zum grossen, in einigen Fällen vielleicht grössten, Teile von dem unvermeidlichen Kohlensäuregehalt des Wassers her. — Die eigene Leitfähigkeit des Wassers wird wohl gewöhnlicherweise durch die Anwesenheit der Kohlensäure so stark herabgedrückt, dass sie keine nennenswerte Rolle spielt. Falls aber die anwesende Kohlensäuremenge so gering wäre, dass man dies nicht annehmen könnte, so gilt für das Wasser als Säure eben dasselbe, wie für die Kohlensäure. — Nun ist es nach dem vorhin Gesagten höchst wahrscheinlich, dass die Kohlensäure, welche nach Pfeiffers Messungen bei 18° etwa 6·8 mal schlechter leitet als Essigsäure, durch den Salzzusatz verstärkt wird, d. h. das wirkliche Korrektionsglied ist grösser als die Leitfähigkeit des Wassers. Eine sichere Berechnung der Korrektion kann natürlicherweise erst dann ausgeführt werden, nachdem die Kohlensäure einer Untersuchung in Bezug auf die Änderung des Dissociationsgrades mit dem Salzzusatz unterworfen worden und ausserdem näher untersucht ist, wie viel (ungefähr) der Kohlensäuregehalt des angewandten Wassers in jedem einzelnen Falle beträgt. Jedenfalls zeigt ein Überschlag, dass die jetzigen (extrapolierten) Werte der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wohl um ein paar Prozent abnehmen können, falls der Kohlensäuregehalt den grösseren Teil der Leitfähigkeit des Wassers verursacht. Dies würde eine Zunahme des berechneten Dissociationsgrades der Salze mit sich führen und einen etwas näheren Anschluss desselben an das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bewirken. Auch würde im allgemeinen eine bessere Übereinstimmung zwischen den aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsversuchen ermittelten Dissociationsgraden der Salze erzielt werden. Dieser letzte Umstand spricht für die Richtigkeit unserer Erwägungen. Ein anderer Umstand, welcher auf dieselbe hindeutet, ist derjenige, dass nach den

letzten Untersuchungen von Kohlrausch und Maltby über die Leitfähigkeit der Salze der Wert der Leitfähigkeit bei grossen Verdünnungen nicht unbedeutend (im Mittel etwas mehr als 1 %) geringer ausfällt, als nach Kohlrauschs älteren Versuchen. Dabei war die Leitfähigkeit des zur Auflösung verwendeten Wassers etwa 25 % geringer, wie bei den älteren Versuchen.

Obgleich wohl auch die Dissociationskonstante der schwachen Säuren durch Zusatz von stärkeren unzweifelhaft zunimmt, so wird doch das Herunterdrücken der Leitfähigkeit einer schwachen Säure wie Kohlensäure in den allermeisten Fällen so kräftig wirken, dass die bisher als praktisch befundene Methode keine Korrektion für die eigene Leitfähigkeit des Wassers bei Untersuchung der Leitfähigkeit von Säurelösungen anzubringen, sich bewähren wird. Diese Behandlungsweise ist natürlicherweise nur richtig, falls die ganze oder der überwiegende Teil der Leitfähigkeit des Wassers von Kohlensäure herrührt. Der Umstand, dass diese Korrektionsweise gute Resultate geliefert hat, deutet darauf hin, dass wirklich die Kohlensäure den grössten Teil der Leitfähigkeit des Lösungswassers verursacht hat. Falls die zu untersuchende Säure schwach ist, oder die Leitfähigkeit des Wassers von weniger oder mehr hydrolysierten Salzen (NH_4Cl-, Na-Silikaten) herrührt, kann man die angemessenste Korrektionsmethode für jeden einzelnen Fall ohne Schwierigkeit bestimmen.

Man kann nun weiter fragen, ob nicht auch diejenigen Gleichgewichtsverhältnisse, bei welchen Wasser eine Rolle spielt, neu berechnet werden müssten. Als Beispiel wollen wir den Fall betrachten, worin das Salz einer schwachen Säure mit einer starken Basis (z. B. Natriumacetat) durch Wasser teilweise zersetzt wird, woraus bekanntlich die Leitfähigkeit des reinen Wassers[1]) in bester Übereinstimmung mit der direkten Bestimmung[2]) berechnet wurde. Dabei befinden sich zwei schwache Säuren (Wasser und Essigsäure) mit einem ausserordentlich geringen Ionengehalt in Anwesenheit von relativ grossen Mengen Salz. Sie werden demnach alle beide bedeutend verstärkt und wahrscheinlicherweise annähernd in demselben Verhältnis; es wird demnach das Verhältnis ihrer Stärken ziemlich unbehelligt bleiben. Von diesem Verhältnis hängt aber der Grad der Hydrolyse ab. Diese wird sich folglich mit genügender Annäherung aus den Leitfähigkeiten von reinem Wasser und von Essigsäure berechnen.

Die Löslichkeitserniedrigung eines schwerlöslichen Salzes durch Zusatz eines seiner Ionen. Oben habe ich versucht, alle

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **11**, 823 (1893).

[2]) Kohlrausch und Heydweiller, diese Zeitschr. **14**, 317 (1894).

Elektrolyte einheitlich zu behandeln, und bin zu dem Schluss gekommen, dass der Satz von Noyes und Abbot für homogene Lösungen nicht gelten kann. Es ist dann natürlich, dass man fragt, warum dieser Satz denn für heterogene Gleichgewichte gelten kann, bei welchen ein Salz (Elektrolyt) in ungelöstem Zustande als „Bodenkörper" sich befindet. Denn für dieses System müssen doch dieselben Bedingungen gelten, wie für ein homogenes, nur mit einer Zusatzbedingung betreffs der Konzentration des schwerlöslichen Körpers, wodurch ausgedrückt wird, dass seine Lösung im Gleichgewicht mit der festen Phase steht.

Bei der Behandlung dieses Problems hat man zwei Annahmen gemacht, und zwar 1. dass der Gehalt des schwerlöslichen Körpers in der Lösung konstant und von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig sei, und zwar hat man bei schwerlöslichen Elektrolyten die Konzentration des nicht-dissociierten Anteils desselben konstant angenommen, 2. dass die Dissociationsverhältnisse des zugesetzten leichtlöslichen Salzes denselben Bedingungen unterworfen sind, wie diejenigen des schwerlöslichen Körpers, d. h. mit anderen Worten, dass die Dissociationsgrade der beiden Salze in gleicher Weise mit der Verdünnung sich ändern. Später hat man erkannt, dass der zweite Satz nicht zutrifft. Es ist auch aus den Versuchsdaten ersichtlich, dass der erste nicht gern richtig sein kann. Denn bei dem von Noyes untersuchten Falle von $TlCl$ bei Anwesenheit von KCl zeigt es sich z. B., dass bei einem Zusatz von 0·8-norm. KCl weniger $TlCl$ (0·00170-norm.) in Lösung geht, als der undissociierte Teil (0·00179-norm.) von $TlCl$, wenn kein KCl anwesend ist[1]). Und doch muss im erstgenannten Falle ein nicht unbedeutender Teil des $TlCl$ (nach den Berechnungen von Noyes, diese Zeitschr. **9**, 613 etwa 40 %) dissociiert sein, folglich muss die gelöste Menge des nicht-dissociierten $TlCl$ bei Zusatz von KCl stark zurückgehen. Eben derselbe Fall kommt, wie wir unten sehen werden, sehr häufig bei der Lösung von Silbersalzen fetter Säuren in Anwesenheit der ensprechenden Natriumsalze vor. Es muss folglich der alte Standpunkt gänzlich aufgegeben werden, und ich habe daher das Problem in eben derselben Weise, wie oben für homogene Lösungen dargelegt wurde, zu behandeln versucht. Dabei wird angenommen, dass der Dissociationsgrad eines Salzes nur von der totalen Konzentration der Ionen in der vorhandenen Lösung abhängt. Mit Hilfe der Kohlrauschschen Daten[2]) für Natriumacetat

[1]) Bei der Berechnung der Grösse des nicht-dissociierten Anteils von $TlCl$ sind die Daten von Noyes, (diese Zeitschr. **16**, 136) und die van't Hoffsche Verdünnungsformel verwendet, was jedenfalls sehr nahe richtige Werte ergiebt.

[2]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. S. 159.

habe ich diese Abhängigkeit für diesen Körper bestimmt. Für Silberacetat und -propionat habe ich die Daten von Goldschmidt-Marseveen[1]) betreffs des Dissociationsgrades zu Grunde gelegt und daraus unter Annahme des Exponenten $n = 1{\cdot}61$ in der van't Hoffschen Formel:

$$C_j^n = K . C_S$$

für andere Konzentrationen die genannte Abhängigkeit berechnet. Den Wert 1·61 der Exponenten habe ich einigen von mir ausgeführten Versuchen über die Änderung der Leitfähigkeit genannter Silbersalze mit der Verdünnung entnommen. Dieser Wert kommt übrigens demjenigen von Kaliumacetat (1·644 nach Euler) sehr nahe. Nachdem für diese beiden Salze diese beiden Gesetzmässigkeiten gefunden sind, lässt sich, wie leicht einzusehen, der Dissociationsgrad jedes einzelnen Salzes in einer Mischung von z. B. Natriumacetat und Silberacetat berechnen. Die beiden Silbersalze (Acetat und Propionat) geben sehr nahe denselben Wert von K, nämlich 0·3569 und 0·3938, weshalb ich das Mittel $K = 0{\cdot}375$ für beide Salze bei den Berechnungen benutzt habe.

Ausserdem habe ich für die anderen unten erwähnten Silbersalze dieselbe Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Verdünnung wie für Acetat und Propionat, und für die übrigen Natriumsalze dieselbe wie für Natriumacetat angenommen. Diese Annahmen, welche nicht gern bedeutende Unrichtigkeiten einschliessen können, mögen vorläufig genügen, da unten nur ein orientierender Versuch zur Darlegung der Konsequenzen der oben benutzten Behandlungsweise auch auf diesem Gebiet durchgeführt werden soll.

Nachdem ich folglich die nötigen Daten besass, um die Zusammensetzung einer beliebigen Mischung eines Natrium- und eines Silbersalzes derselben fetten Säure vorzunehmen, habe ich die Daten betreffs dieser Mischungen, wo das Silbersalz im Überschuss vorhanden war, berechnet[2]). Dabei erhielt ich den Dissociationsgrad des Silbersalzes, und da durch die Versuche gegeben war, wie viel Silbersalz in der Lösung sich befand, war es leicht, den nicht-dissociierten Teil davon zu bestimmen. Auf diese Weise berechnete ich eine Tabelle über die Löslichkeit des nicht-dissociierten Silbersalzes bei Zusatz verschiedener Mengen von dem entsprechenden Natriumsalz, und es ist die Aufgabe der Untersuchung, nachzusuchen, ob die so berechneten Ziffern mit unseren anderen Erfahrungen übereinstimmen. Zuerst gebe ich eine Hilfstabelle über die Konzentration und den Dissociationsgrad isohydrischer Lö-

[1]) Goldschmidt, diese Zeitschr. **25**, 95 (1898).

[2]) Arrhenius, diese Zeitschr. **11**, 396 (1893).

sungen von einem Natrium- und einem Silbersalz einer fetten Säure (z. B. *Na*-Acetat und *Ag*-Acetat). Die dissociierte Menge (A) ist in Grammionen pro Liter, und die Dissociationsgrade (α und β) des *Na*- und *Ag*-Salzes in Prozenten gegeben.

A	α	β	A	α	β
0·00604	91·5	89·4	0·0738	78·3	64·6
0·00941	89·6	86·6	0·1014	76·0	60·2
0·01464	87·7	83·8	0·1377	73·1	55·6
0·0203	86·1	80·3	0·1871	70·2	51·1
0·02813	84·4	76·7	0·2432	66·5	47·1
0·03886	82·5	72·9	0·316	63·2	43·1
0·0537	80·5	69·0			

Diese Tabelle diente zur Berechnung folgender tabellarisch aufgestellter Daten. Unter den Namen der beiden Salze steht ihre Konzentration in der gemeinschaftlichen Lösung angegeben. Hinter $t =$ steht die Versuchstemperatur. Unter α, I und S wird der Dissociationsgrad, die Konzentration des dissociierten und des nicht-dissociierten Teiles des Silbersalzes angegeben.

$t = 18·6$

Na-Valerat	*Ag*-Valerat	α	$I.10^4$	$S.10^4$
0	0·0095	87·3	83	12
0·0175	0·0047	81·1	38	9
0.0349	0·0030	75·5	22	8
0·0698	0·0018	68·1	12	6
0·1395	0·0015	59·7	9	6

$t = 16·9$

Na-Monochloracetat	*Ag*-Monochloracetat	α	$I.10^4$	$S.10^4$
0	0·0644	71·1	458	186
0·0333	0·0499	67·6	337	162
0·0667	0·0405	63·9	259	146
0·1333	0·0299	58·1	174	125
0·2667	0·0208	50·4	105	103
0·5000	0·0162	42·8	69	93

$t = 18·2$

Na-Butyrat	*Ag*-Butyrat	α	$I.10^4$	$S.10^4$
0	0·0224	81·1	182	42
0·0066	0·0199	79·6	158	41
0·0164	0·0169	77·3	131	38
0·0329	0·0131	73·5	96	35
0·0658	0·0091	67·7	62	29
0·1315	0·0060	59·9	36	24
0·2630	0·0040	51·1	20	20
0·4930	0·0027	43·2	12	15

$t = 18{\cdot}2$

Na-Propionat	*Ag*-Propionat	α	$I.10^4$	$S.10^4$
0	0·0462	74·5	344	118
0·0167	0·0393	72·1	283	110
0·0333	0·0345	69·6	240	105
0·0667	0·0258	65·5	169	89
0·1333	0·0191	58·8	112	79
0·2667	0·0131	50·6	66	65
0·5000	0·0101	42·9	43	58

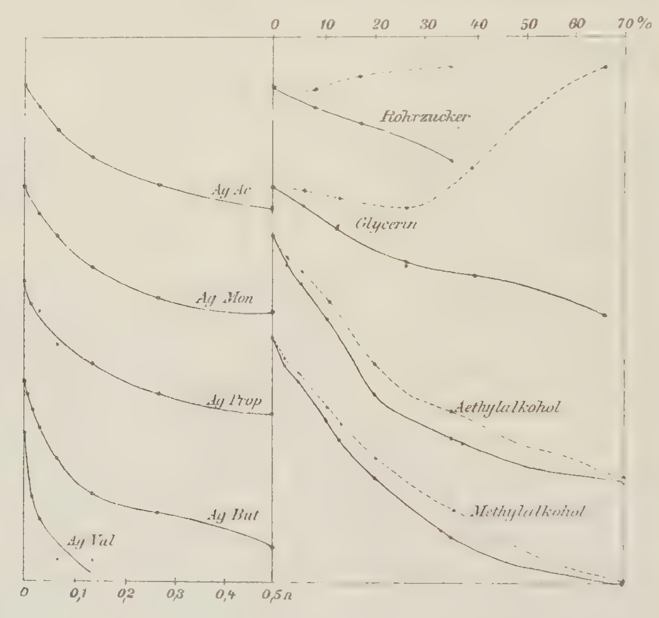
$t = 18{\cdot}6$

Na-Acetat	*Ag*-Acetat	α	$I.10^4$	$S.10^4$
0	0·0593	72·0	427	166
0·0333	0·0474	68·1	323	151
0·0667	0·0384	64·4	247	137
0·1333	0·0282	58·4	164	118
0·2667	0·0203	50·4	102	101
0·5000	0·0147	42·8	63	84

In diesen Tabellen giebt es, wie schon gesagt, mehrere Beispiele, wo die totale Löslichkeit des Silbersalzes bei Zusatz von Natriumsalz geringer ausfällt, als die Löslichkeit des nicht-dissociierten Anteils des Silbersalzes ohne Anwesenheit von Natriumsalz. So ist Silbermonochloracetat in 0·5-norm. *Na*-Monochloracetatlösung nur bis zu 0·0162-norm. löslich, während die gesättigte Lösung desselben Silbersalzes in reinem Wasser in Bezug auf den nicht-dissociierten Teil 0·0186-norm. ist. Die entsprechenden Ziffern für *Ag*-Butyrat in 0·2630-, resp. 0·4930-norm. *Na*-Butyratlösung sind 0·0040-, resp. 0·0027-norm., während gesättigte Lösung in reinem Wasser 0·0042-norm. in Bezug auf den nicht-dissociierten Teil des Silbersalzes ist. Bei Lösung von Silberpropionat, resp. -acetat in 0·5-norm. *Na*-Salzlösungen kommen ähnliche Verhältnisse vor. Es wird also absolut nötig, die alte Annahme von einem Konstantbleiben der Löslichkeit (S) des nicht-dissociierten Anteils des schwerlöslichen Salzes aufzugeben. Und wenn die Löslichkeit dieses Anteils in den konzentrierteren Lösungen stark abgenommen hat, so muss man auch zugeben, dass bei weniger konzentrierten Lösungen eine Ausnahme stattfindet, denn man muss eine kontinuierliche Variation der Löslichkeit mit der Konzentration des zugesetzten Salzes doch annehmen. Damit wird die alte Berechnungsweise aber hinfällig.

Was nun die Veränderlichkeit in der Löslichkeit (S) des nicht-dissociierten Anteils des Silbersalzes, wie sie durch die oben angeführten Ziffern dargestellt wird, angeht, so könnte es vielleicht von Anfang an befremdend erscheinen, dass nach diesen Ziffern der erste Zusatz von

Natriumsalz so viel stärker erniedrigend wirkt, als spätere gleich grosse Zusätze, wie dies besonders augenfällig in den beigegebenen graphischen Darstellungen obiger Ziffern hervortritt. (In diesen Kurven ist die Normalität des zugesetzten *Na*-Salzes als Abscisse genommen. Die Löslichkeit in Wasser des nicht-dissociierten Teiles des *Ag*-Salzes ist = 100 gesetzt. 0·67 cm der Ordinate entspricht 20 % dieser Löslichkeit.) Um nachzuforschen, ob diese Eigentümlichkeit vielleicht allgemeiner Natur ist, habe ich, da keine Versuche über die Löslichkeit schwer-



löslicher Körper in wässerigen Lösungen anderer Körper vorzuliegen scheinen, die Löslichkeit von Weinstein (saurem *K*-Tartrat) in Wasser mit Zusätzen von Methylalkohol, Äthylalkohol, Rohrzucker und Glycerin (bei Temperaturen zwischen 15·1° und 15·8°) untersucht[1]). Die Lösungen wurden durch vorausgegangenes Erwärmen und Schütteln und nachfolgende Abkühlung zur Versuchstemperatur übersättigt, wonach sie tagelang bei konstanter Temperatur geschüttelt wurden (die Übersättigung hielt sich sehr lange). Alle Versuche mit demselben Körper wurden zur Vermeidung von systematischen Fehlern gleichzeitig ausgeführt. Der Gehalt an Weinstein wurde durch Titration mit 0·02-norm. Natronlauge (und Phenolphtaleïn als Indikator) bestimmt. Die Versuchs-

[1]) Die angewandten Zusätze ändern nicht merklich den Dissociationsgrad; vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **9**, 499 (1892), Cohen, ebenda **25**, 1 (1898).

daten sind in ohne weiteres verständlicher Weise in obenstehenden ausgezogenen Kurven graphisch dargestellt, wobei die Menge des Zusatzes als Abscisse und die Löslichkeit als Ordinate genommen wurde. Dabei wurde die Löslichkeit (bei 15° = 0·0238-norm.) in reinem Wasser gleich 100 (= 3·33 cm) gesetzt. Die Menge des Zusatzes ist als Abscisse in Volumprozenten angegeben. Neben den ausgezogenen sind punktierte Kurven gezeichnet, welche die Löslichkeit, berechnet auf 100 g Wasser der Lösung, wiedergeben.

Wie aus der Form der Kurven hervorgeht, tritt hier für die Alkoholzusätze dieselbe Eigentümlichkeit wie bei den Salzen hervor, indem der erste Zusatz ganz besonders stark wirkt. Bei Zusätzen von Glycerin und Rohrzucker, welche Körper viel weniger kräftig als die anderen auf die Löslichkeit einwirken, nähert sich die Kurve mehr einer geraden Linie. Es scheint demnach die genannte Eigentümlichkeit den Körpern zuzukommen, welche in höherem Masse die Löslichkeit erniedrigen. Sehr sonderbar ist auch die bei diesen Körpern vorkommende Erscheinung, dass die Löslichkeitskurve, welche sonst gegen die Abscissenaxe konvex verläuft, in einem kleinen Gebiet entgegengesetzte Krümmung zu besitzen scheint. Dieses sehr auffallende Verhalten hat auch Euler bei ähnlichen, bald zu veröffentlichenden Versuchen bemerkt, weshalb es Versuchsfehlern nicht zuzuschreiben zu sein scheint. Vielleicht kann man in den Kurven, welche die Löslichkeiten von Silberbutyrat und Silberpropionat darstellen, eine ähnliche Sonderlichkeit angedeutet finden[1]).

Jedenfalls scheint nichts anzudeuten, dass die oben gefundenen Löslichkeiten der nicht-dissociierten Anteile der Silbersalze unwahrscheinlich wären. Übrigens stimmen sie untereinander sehr gut überein

[1]) Die Bestimmungen, welche bei der Zeichnung der Kurven zu Grunde gelegt sind, mögen der Vollständigkeit halber hier angeführt werden. Die angegebenen Daten sind Zusammensetzung der Lösung und Titer (Anzahl ccm der 0·02-norm. Lauge, welche zur Neutralisation von 10 ccm der Lösung nötig waren) derselben, ebenso wie Versuchstemperatur (t).

Äthylalkohol.	$t = 15·1$
0 % (vol.)	11·96
2·68	10·48
5·34	9·72
10·73	7·97
20·3	4·50
34·3	2·61
69·0	1·22

Methylalkohol.	$t = 15·8$
0 % (vol.)	12·18
2·68	10·65
5·34	10·01
10·73	7·91
13·55	7·05
21·0	5·17
34·2	2·74
69·0	0·96

und verlaufen regelmässig, was die Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit erhöht. Man möge dabei den Umstand in Erwägung ziehen, dass die Löslichkeitsziffern des nicht-dissociierten Teiles aus dem Unterschiede zweier relativ grosser Ziffern, nämlich der direkt bestimmten totalen Löslichkeit und des mit Hilfe des Dissociationsgrades berechneten dissociierten Anteils davon, hervorgehen, so dass die Versuchsfehler auf ihre Grösse einen bedeutenden Einfluss ausüben.

Zusammenfassung.

In dem vorliegenden Aufsatze habe ich erst einige Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit einiger schwachen Säuren — Essigsäure, Ameisensäure und Phosphorsäure — bei Anwesenheit von Neutralsalzen wiedergegeben. Danach habe ich die Korrektionen teils experimentell bestimmt, teils berechnet, welche an diesen Ziffern anzubringen sind wegen der Neutralsalzeinwirkung und wegen des geringen chemischen Umsatzes zwischen der Säure und dem Neutralsalz. Nach der Anbringung dieser Korrektionen erübrigt noch eine direkte Einwirkung des Neutralsalzes auf die Säure, welche als eine Erhöhung ihrer Dissociationskonstante aufzufassen ist. Diese Erhöhung der Dissociationskonstante der Säuren durch Salzzusatz entspricht gänzlich der Zunahme der Dissociationskonstante von Salzen bei weiterem Salzzusatz, d. h. bei zunehmender Konzentration. Die Ähnlichkeit der beiden Wirkungen zeigt sich in ihrem gesetzmässigen Verlauf, sowohl wenn man die Säure (oder das Salz) konstant erhält und die zugesetzte Salzmenge variiert, als auch wenn man die Einwirkung derselben Menge von Salz bei ver-

Glycerin. $t = 15{\cdot}8$		Rohrzucker. $t = 15{\cdot}1$	
0 % (vol.)	12·18	0 % (vol.)	11·96
6·7	11·12	9	10·84
13·3	10·20	17·9	10·16
26·7	8·17	35·8	8·21
40	7·83		
67	5·93		

Es verdient auch vielleicht hervorgehoben zu werden, dass verschiedene Alkohole bei gleicher Konzentration (nach Volumprozenten) beinahe gleich stark erniedrigend wirken. Dies ist für die oben erwähnten beiden Alkohole aus dem ähnlichen Gang der Ziffern deutlich. Für (andere) Alkohole und verwandte Körper habe ich folgende prozentische Erniedrigungen bei Zusatz von 6·67 Volumprozent gefunden Methylalkohol 22·1, Äthylalkohol 22·4, Isopropylalkohol 22·0, Isobutylalkohol 25·1, Isoamylalkohol 25·4 (extrapoliert 3·33 Volumprozent giebt 12·7 % Erniedrigung), Allylalkohol 25·1, Trimethylkarbinol 21·9, Äthyläther 21·9, Äthylacetat 17·1. Wie man sieht, sind diese Erniedrigungen alle von derselben Grössenordnung.

schiedenen Säure- (oder Salz-) Mengen untersucht. Diese Salzwirkung auf die Dissociationskonstante ist am stärksten für ein Salz und grösser für die untersuchten Säuren, je stärker sie dissociiert sind. Wahrscheinlicherweise ist demnach das reine Verdünnungsgesetz (in der Ostwaldschen Formulierung) für keinen Körper streng gültig, bei den schwächsten Säuren (und Basen) trifft es sehr nahe (innerhalb der Versuchsfehler) zu, die Abweichungen davon steigen mit der Dissociationskonstante der Säure (oder Basis) und werden am grössten für die am stärksten dissociierten Körper (Salze, starke Säuren und Basen). Bei den Versuchen über die Leitfähigkeit von Mischungen von Salzen erweist sich die Regel als sehr nahe zutreffend, welche verlangt, dass der Dissociationszustand eines Elektrolyten nur von der Totalkonzentration der Ionen (unter übrigens gleichen äusseren Umständen) abhängt.

Die gegen diese Auffassung scheinbar streitende Erfahrung, betreffs der Erniedrigung der Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes durch Zusatz eines seiner Ionen zur Lösung, wird nach den oben angeführten Gründen verständlich, wenn man eine nicht unbedeutende Verminderung der Löslichkeit des nicht dissociierten Teils des schwerlöslichen Salzes als Folge des Zusatzes von fremdem Salz annimmt. Diese Annahme ist um so unbedenklicher, als sie auch nach der vorhin versuchten Berechnungsweise angenommen werden muss und mit den übrigen Erfahrungen über Löslichkeitsverminderung durch Zusätze in Einklang steht.

Stockholms Högskola, September 1899.

Untersuchungen über Adsorption.

Von

J. G. C. Vriens.

Es ist schon lange her, dass Schönbein[1]) Versuche gemacht hat, welche bezweckten, gelöste Stoffe durch Aufsaugen in senkrecht aufgehängte eingetauchte Papierstreifen abzuscheiden.

Durch seine Experimente mit wässerigen Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen und Farbstoffen kam er zu dem Resultat, dass, mit wenigen Ausnahmen, das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf kapillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt. Die Versuche hatten bloss qualitativen Charakter.

Ostwald[2]) meint, dass es wohl keinem Zweifel unterliege, dass die Kapillarität sich nur beim Transport der geschiedenen Anteile gelten lasse, aber weiter keinen Teil an der Wirkung habe.

Durch einige Versuche hat Ostwald sich überzeugt, dass auch quantitative Gesetze der Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe allerdings vorhanden sind; z. B. bei Lösungen von Salzsäure, welche einige Zeit mit reiner Knochenkohle digeriert sind, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein.

Ostwald teilt mit, dass er die Möglichkeit, die Erscheinungen in quantitative Gesetze zu fassen, durch die Konstanz der Versuchsergebnisse für unzweifelhaft festgestellt ansehe. Die Untersuchung wurde inzwischen nicht fortgesetzt, wenigstens nicht veröffentlicht.

Die Adsorptionserscheinungen sind von grösster Bedeutung, namentlich auch in industrieller Hinsicht, bezw. in der Färberei.

„Vielleicht werden Untersuchungen über Adsorption Material zu einer mechanischen Theorie der chemischen Affinität liefern, insofern man hier mit Beispielen mechanischer Affinität zu thun hat." Also Ostwald. Schmidt[3]) hat versucht, festzustellen, ob das Henrysche Gesetz auch für gelöste Körper annährend gültig sei. Aus seinen Beobachtungsreihen, angestellt mit Jod und Kohle, Kohle und Essig-

[1]) Pogg. Ann. **114,** 275 (1861).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie I, 1084 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **15,** 56 (1894).

säure etc. schliesst er, dass das genannte Gesetz für die Adsorption von gelösten Stoffen nicht gilt, da der Teilungskoëffizient in keinem der untersuchten Fälle konstant ist.

Nun kam es mir vor, dass zur Messung von den geringen Konzentrationsunterschieden die Methode von Kohlrausch für elektrische Leitfähigkeitsbestimmung geeignet sein dürfte, weshalb ich diese bei den folgenden Untersuchungen, welche sich auf Adsorptionserscheinungen durch Papier beziehen, benutzt habe.

Methode der Untersuchung.

Von einer $^1/_{100}$-normalen Salpetersäurelösung wurde die elektrische Leitfähigkeit nach der Kohlrauschschen Methode untersucht[1]).

Bei den Versuchen wurde nach zwei Methoden verfahren: das eine Mal wurde die betreffende Lösung (Salpetersäure) durch einige Filter (deren Zahl geändert wurde), welche auf einer ausgedämpften perforierten Porzellanplatte lagen, filtriert, ein anderes Mal aber wurden die Filter aufgerollt und in die Lösung eingetaucht unter Vermeidung von Luftblasen. Sodann wurde die Leitfähigkeit der filtrierten Lösung aufs neue bestimmt.

Die Temperatur wurde berücksichtigt. Das Thermometer, in Zehntelgrade eingeteilt, war von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, kontrolliert von der Physikalischen Reichsanstalt zu Charlottenburg. Die Salpetersäure war durch einen Luftstrom, welcher frei von Kohlensäure war, gereinigt von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Die meisten Forscher haben mit Kohle experimentiert, ein Material, dessen Eigenschaften bekanntlich sehr veränderlich sind.

Dagegen ist aber Filtrierpapier von genügend konstanter Zusammensetzung und vortrefflicher Art zu erhalten. So benutzte ich immer das von Schleicher & Schüll mit Fluorwasserstoffsäure ausgewaschene.

Das Wasser für die Lösungen war mit Phosphorsäure destilliert und durch einen Luftstrom von Kohlensäure befreit worden.

Da die Versuchssubstanz Salpetersäure war, mussten Neutralisationserscheinungen im Papier völlig ausgeschlossen sein.

Ich überzeugte mich dann, dass das Papier keine Base enthielt, durch Kochen einer gewissen Anzahl Filter in einer Platinschale mit Wasser, Eindampfen der Flüssigkeit und Reagieren mit Phenolphtaleïn. Das Papier enthielt keine Spur einer Base.

Ist μ_V die molekulare Leitfähigkeit der Säurelösung bei der Verdünnung v, a und b die am Messdraht abgelesenen Strecken, k die

[1]) Diese Zeitschr. 2, 561 (1890).

Konstante des Widerstandsgefässes (dieselbe wurde mit $^1/_{50}$-normaler KCl-Lösung ermittelt), so ist bekanntlich:

$$\mu_V = k\frac{v}{w}\frac{a}{b}$$

oder:
$$\frac{1}{v} = c = \frac{k\,a}{\mu_V w\,b},$$

wo w der in den Rheostaten eingeschaltete Vergleichswiderstand ist[1]). Bei Lösungen, wie die benutzte, deren Dissociation beinahe vollständig ist, ändert sich μ_V bei kleinen Änderungen in V, um welche es sich bei den hier untersuchten Erscheinungen handelt, wenig, so dass man μ_V ohne grossen Fehler konstant setzen kann[2]).

Messen wir die Salpetersäurelösung vor der Filtration, so ist:

$$C_1 = \frac{k}{\mu_V}\frac{a_1}{b_1\,w_1}.$$

Wiederholen wir die Messung nach dem Filtrieren in demselben Gefäss, so ist:

$$C_2 = \frac{k}{\mu_V}\frac{a_2}{b_2\,w_2}.$$

Wird stets mit demselben Vergleichswiderstand gearbeitet, so ergiebt sich für die Konzentrationsabnahme:

$$C_1 - C_2 = \frac{k}{\mu_V w}\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right) = K\left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right),$$

wo K eine Konstante ist.

Um die Konzentrationsänderung der betreffenden Lösung zu messen, braucht man also nach der Filtration nur das jemalige Verhältnis $\frac{a}{b}$ in den betreffenden Tabellen nachzusehen.

Es ist hierbei indes darauf zu achten, dass die Adsorption der Säure nur von der freien Papierfläche ausgeübt wird. Ist das Papier einmal mit der Lösung imprägniert, so wird den Teilen, welche direkt mit dem Papier in Berührung sind, die Säure durch Adsorption entzogen. Tritt das Gleichgewicht nicht schnell ein, so würden neue Mengen der Säuren durch Diffusion zu dem Papier gelangen können.

Durch Kontrollversuche mit Filtern, welche in die Säurelösung gestellt und darin einige Zeit belassen wurden, ergab sich, dass die Zeit der Filtration lang genug war, um das Gleichgewicht zu erreichen.

---

[1]) Vergl. Holleman, diese Zeitschr. **12**, 125 (1893) und Kohlrausch und Rose, ibid. 234.

[2]) Bei Versuchen mit Neutralsalzen, wo die eigene Leitfähigkeit des Wassers weniger störend wirkt, würde die Rechnung genauer sein.

Da die Adsorption also bei den ersten Mengen, welche das Papier befeuchten, eintritt und die später durchlaufende Flüssigkeit ihre Zusammensetzung unverändert behält, kam stets die gleiche Quantität im Widerstandsgefäss zur Messung.

Ich überzeugte mich in erster Linie davon, inwiefern zu verschiedenen Zeiten dieselben Einstellungen an der Brücke erhalten wurden (W immer $= 60$), bei gleichmässigem Arbeiten. Nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Messungen:

Tabelle 1.

Ursprüngliche Lösung $^1/_{100}$-norm. HNO_3.

	Datum	Einstellung auf der Brücke (a)
Ursprüngliche Lösung	14. August	512
Nach Filtration durch 4 Filter	14. „	508
Ursprüngliche Lösung	20. „	$511^1/_2$
Nach Filtration durch 4 Filter	20. „	505
Ursprüngliche Lösung	22. „	512
Nach Filtration durch 4 Filter	22. „	507
Nach Filtration durch 32 Filter	22. „	483·5
Ursprüngliche Lösung	24. „	512
Nach Filtration durch 32 Filter	24. „	484

Es wurden nun zu verschiedenen Zeiten die betreffenden Filtrationen durch eine verschiedene Anzahl Filter und dann die Leitfähigkeitsmessungen in der beschriebenen Weise ausgeführt. So wurde gefunden (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Ursprüngliche Lösung $a_1 = 512$. W immer $= 60$.

Anzahl Filter	a_2	$\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}$	Mittel von $\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}$	Verhältnis $\frac{\text{Konzentrationsabnahme}}{\text{Filterzahl}}$
4	508	0·016		
4	508	0·016	0·020	5
4	505	0·029		
4	507	0·021		
8	$502^1/_2$	0·039	0·037	4·6
8	$503^1/_2$	0·035		
12	497	0·061	0·057	4·75
12	499	0·053		
16 aufgerollt in der Lösung	494	0·073	0·073	4·5

Eine später ausgeführte Reihe mit einer grösseren Anzahl Filter ergab:

Tabelle 3.

Ursprüngliche Lösung $a_1 = 512$. W immer $= 60$

Anzahl Filter	a_2	$\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}$	Mittel von $\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}$	Verhältnis $\frac{\text{Konzentrationsabnahme}}{\text{Filterzahl}}$
24 24	493 490	0·077 0·088	0·083	3·5
32 32	483½ 484	0·113 0·111	0·112	3·5

Aus diesem Material glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Konzentrationsabnahme, welche die Säure bei der Filtration durch eine Anzahl Filter erleidet, dieser Filterzahl proportional ist.

Was nun die absolute Menge der vom Papier zurückgehaltenen Säure betrifft, so giebt eine einfache Rechnung darüber Auskunft. Nehmen wir als Beispiel die Filtration durch 8 Filter, so ist, da die Kapazität des Widerstandsgefässes auf 217·2 ermittelt worden war, die Konzentrationsabnahme:

$$\frac{217{\cdot}2}{60 \times 390{\cdot}8} \times 0{\cdot}037 = 0{\cdot}00034\,N.$$

Die Zahl 390·8 für μ_∞ der Salpetersäure bei 25° ist der Arbeit von Ostwald, diese Zeitschr. **1**, 75 (1890), entnommen.

Da das Quantum filtrierter Lösung 20 ccm betrug, so haben die acht Filter $\frac{0{\cdot}00034 \times 63}{50} = 0{\cdot}43$ mg HNO_3 zurückgehalten, also pro Filter etwa 0·05 mg HNO_3.

Für die Praxis der Analyse ergeben die Messungen, dass man beim Filtrieren stets die zuerst durchgelaufene Flüssigkeit fortschütten soll, da dieselbe weniger konzentriert ist als die nachfolgende. Natürlicherweise sind nur bei sehr exakten Messungen, wie Leitfähigkeitsbestimmungen und dergleichen Arbeiten, die genannten Konzentrationsänderungen in Betracht zu ziehen [1].

Ich beabsichtige, unter Benutzung der oben beschriebenen Methode den Einfluss der Konzentration, Temperatur, Art der Lösung u. s. w. in Einzelheiten zu untersuchen.

[1] Vergl. Ostwald, Handbuch physiko-chemischer Messungen. S. 281, Note.

Nymegen, im August 1899.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Von

Heinrich Goldschmidt.

(Nach Versuchen von **Anton Messerschmitt.**)

Dem Studium von Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen stellt sich öfters die Schwierigkeit entgegen, dass die als Bodenkörper anwesende Substanz sich langsamer auflöst, als sie durch die Reaktion verbraucht wird. Infolgedessen lässt sich weder über die Konzentration, mit der sie sich an der Reaktion beteiligt, etwas aussagen, noch gelingt es, während der Reaktionsdauer eine konstante Konzentration festzuhalten. So ist es gekommen, dass man über die Geschwindigkeit von in heterogenem System verlaufenden Reaktionen, von einigen spärlichen Ausnahmen abgesehen[1]), nur wenig Angaben besitzt, und doch bieten sich beim praktischen chemischen Arbeiten zahlreiche Fälle derartiger Reaktionen dar, zu deren Aufklärung Geschwindigkeitsmessungen wünschenswert wären.

Ich habe nun versucht, ob sich nicht die Schwierigkeit, die in der langsamen Sättigung der Phase, in der die Reaktion verläuft, mit dem Bodenkörper liegt, umgehen lässt. So langsam meist die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt, wenn es sich um Herstellung gesättigter Lösungen handelt, so rasch tritt in den meisten Fällen das Gleichgewicht ein, wenn ein Körper zwischen zwei ineinander nicht mischbare Lösungsmittel verteilt wird. Schon Nernst hat auf diese Thatsache hingewiesen, und jeder, der sich einmal mit Verteilungsversuchen beschäftigt hat, wird dies bestätigen können. Es wird daher vielleicht vorteilhaft sein, um die Umsetzungsgeschwindigkeit eines in Wasser wenig löslichen Körpers in einer wässerigen Lösung festzustellen, diesen Körper in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit

[1]) Löwenherz, diese Zeitschr. **15,** 389 (1894). H. Goldschmidt und E. Bürkle, Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 370 (1898). Bei den älteren Versuchen, wie z. B. bei denen von Boguski (Ber. d. d. chem. Ges. **9,** 1646), ist jedenfalls keine Sättigung mit dem Bodenkörper erreicht worden.

zu lösen und diese dann mit der wässerigen Lösung zusammenzuschütteln. Tritt das Verteilungsgleichgewicht genügend schnell ein, so wird es mit Hilfe des Verteilungssatzes von Nernst möglich sein, die Geschwindigkeit der Reaktion zu messen. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind eine Prüfung dieser Möglichkeit.

I. Die monomolekulare Reaktion.

Es handle sich z. B. um die Verseifung eines Esters durch verdünnte Salzsäure. Die absolute Menge des Esters (z. B. in g-Molekülen) sei a. Die beiden Flüssigkeiten seien verdünnte Salzsäure (Volumen v_1) und Benzol (Volumen v_2). An der Reaktion wird sich nur der in der wässerigen Schicht jeweilig gelöst enthaltene Anteil des Esters α beteiligen. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = k.\alpha. \tag{1}$$

Um α für jeden Augenblick der Reaktion zu finden, wendet man den Verteilungssatz an. Die Konzentration in der wässerigen Schicht ist $\frac{\alpha}{v_1}$, die in der Benzolschicht $\frac{a - \alpha - x}{v_2}$, wenn x g-Moleküle verseift sind. Ist die Verteilungskonstante des Esters zwischen Wasser und Benzol C, so erhält man:

$$\frac{\alpha . v_2}{(a - \alpha - x) v_1} = C. \tag{2}$$

Daraus findet man:

$$\alpha = \frac{v_1 . C}{v_2 + v_1 C} \cdot (a - x). \tag{3}$$

Die Differentialgleichung (1) erhält durch Einsetzen dieses Wertes für α die Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{v_1 . C}{v_2 + v_1 C} (a - x). \tag{4}$$

Dies giebt integriert:

$$k = \frac{1}{t} \frac{v_2 + v_1 C}{v_1 C} \log \frac{a}{a - x}, \tag{5}$$

oder für den Fall, dass die Volumina der wässerigen und der Benzolschicht gleich gross gewählt sind, also $v_1 = v_2$:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1 + C}{C} \log \frac{a}{a - x}. \tag{5a}$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von der Gleichung für monomolekulare Reaktionen im homogenen System nur durch den die Schichten-

volumina und die Verteilungskonstante enthaltenden Faktor. Man sieht sofort, dass die Reaktion im heterogenen System langsamer verlaufen muss als im homogenen und um so langsamer, je kleiner C ist, je weniger also vom Ester in die wässerige Schicht übergeht. Daraus folgt, dass man eine im homogenen System allzu schnell verlaufende Reaktion in ihrer Geschwindigkeit beliebig ermässigen kann, wenn man ein genügend grosses Volumen eines zweiten Lösungsmittels, das mit dem ersten nicht mischbar ist, zusetzt. Ich gebe nun im folgenden die Versuche, die darthun sollen, inwieweit die oben entwickelten Formeln sich den Thatsachen anpassen.

Die Verseifung des Äthylacetats.

Die Versuchsanordnung war eine sehr einfache. In einem durch einen Ostwaldschen Toluolregulator auf 25° gehaltenen Wasserbadthermostaten befand sich eine mit aufgenagelten Kautschukstreifen versehene Holzscheibe, die durch eine Turbine in Rotation versetzt werden konnte. Das durch fraktionierte Destillation gereinigte und durch die Analyse als rein erkannte Äthylacetat wurde in einen Messkolben eingewogen und darin mit Benzol von 25° verdünnt. Von dieser Benzollösung wurde eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter in kleine, mit Glasstopfen versehene Fläschchen, die vorher mit Wasserdampf ausgeblasen waren, gebracht; dann wurde die gewünschte Menge von 1·035-norm. Salzsäure zugesetzt, die Fläschchen wurden in die Kautschukstreifen der Drehvorrichtung eingeschoben, und nun liess man die Scheibe rotieren. Nach bestimmten Zeiten wurde je ein Fläschchen herausgenommen und sein Inhalt in einen Kolben gespült, in dem sich soviel einer $^1/_{10}$-norm. Barytlösung befand, als der Salzsäure entsprach. Die entstandene Essigsäure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Baryt und Phenolphtaleïn bestimmt. In dieser Weise wurde bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten sämtlicher untersuchter Ester verfahren.

Zunächst war es notwendig, die Verteilungskonstante C des Äthylacetats zwischen Wasser und Benzol zu bestimmen. Es zeigte sich hierbei, dass die Konstante von der Konzentration des Acetats so gut wie unabhängig war. Als Mittel aus 14 gut untereinander stimmenden Versuchen ergab sich:

$$C = \frac{C_{H_2O}}{C_{C_6H_6}} = 0{\cdot}079.$$

In folgenden Tabellen sind die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen mitgeteilt. Es bedeutet:

t die Zeit in Stunden,

B die Anzahl ccm $^1/_{10}$-norm. Barytlösung, die zur Neutralisierung der Gesamtsäuremenge nötig ist,

x die der entstandenen Essigsäure entprechenden ccm Barytlösung,

$a - x$ die zur Verseifung des noch unzersetzten Esters nötige Barytmenge,

k die nach Formel (5), resp. (5a) berechnete, auf Minuten als Zeiteinheit bezogene Konstante,

k_2 eine Konstante, deren Bedeutung erst später dargelegt werden soll.

Tabelle 1.

9·86 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 9·86 ccm 1-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
2	107·85	6·25	92·35	0·00326	0·000465
4	113·3	11·7	86·9	0·00313	0·000450
6·25	118·47	16·87	81·73	0·00297	0·000430
8	124·61	23·01	75·59	0·00328	0·000481
14·25	135·42	33·82	64·78	0·00292	0·000439
15·25	136·8	35·2	63·4	0·00287	0·000424
20·1	145·1	43·5	55·1	0·00287	0·000455
22·5	147·72	46·12	52·48	0·00278	0·000450
				Mittel:	0·000449

Tabelle 2.

9·86 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 9·86 ccm 0·5-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
2	104·69	3·11	46·19	0·00323	0·000463
3	106·25	4·65	44·65	0·00327	0·000469
5	108·85	7·27	42·03	0·00316	0·000454
7·1	111·92	10·32	38·95	0·00327	0·000473
8	112·79	11·19	38·11	0·00319	0·000461
14	118·72	17·17	32·18	0·00312	0·000443
20	123·35	21·75	27·55	0·00288	0·000438
				Mittel:	0·000457

Bisher wurde mit gleich grossen Schichten Benzol und Salzsäure gearbeitet. Bei den folgenden Versuchen wurden ungleiche Schichten genommen.

Tabelle 3.

4·92 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 9·86 ccm 1-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
3	55·43	4·75	93·85	0·00313	0·000451
5	58·43	7·75	90·85	0·00313	0·000448
8	62·69	12·01	86·59	0·00310	0·000448
20·2	79·15	28·45	70·15	0·00268	0·000407
				Mittel:	0·000439

Tabelle 4.

4·92 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 9·86 ccm 0·5-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
3	53·17	2·49	46·81	0·00328	0·000473
5	54·85	4·16	45·14	0·00335	0·000483
8	57·12	6·44	42·86	0·00334	0·000481
14·3	60·46	9·78	39·52	0·00291	0·000428
25	66·38	15·68	33·62	0·00292	0·000434
				Mittel:	0·000460

Tabelle 5.

9·86 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 4·92 ccm 0·5-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
2·2	104·96	3·16	21·44	0·00332	0·000475
3·6	106·74	4·94	19·66	0·00329	0·000474
6	109·38	7·58	17·02	0·00325	0·000469
15	116·03	14·23	10·37	0·00305	0·000460
				Mittel:	0·000469

Tabelle 6.

9·86 ccm 1·0305-norm. Salzsäure. 4·92 ccm 1-norm. Äthylacetat in Benzol.

t	B	x	$a-x$	k	k_2
2	107·46	5·86	43·34	0·00336	0·000482
4·25	112·45	10·85	38·35	0·00310	0·000447
17	131·62	30·02	19·18	0·00293	0·000453
				Mittel:	0·000461

Wenn man die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Konstanten zusammenfasst, so sieht man, dass sie gut miteinander übereinstimmen. Walker[1]) hat die Verseifungskonstante des Methylacetats in wässeriger Lösung bei 25° und Anwendung von 1-norm. Salzsäure zu 0·00315 gefunden. Dieser Wert ist nach den Versuchen von de Hemptinne auch für andere Essigester gültig. Nimmt man das Mittel der Anfangswerte der oben mitgeteilten Reihen, so ergiebt sich daraus 0·00326 für eine etwas stärkere Salzsäure und für 1-norm. Säure 0·00316. Dies beweist, dass die oben entwickelte Theorie der Verseifung im heterogenen System im grossen und ganzen richtig sein muss.

Indessen war es doch auffällig, dass in allen Reihen die Werte für k mit der Zeit ziemlich kontinuierlich fielen. Zuerst wurde die Ursache dieser Erscheinung darin vermutet, dass vielleicht die Verteilungskonstante C ihren Wert mit dem Auftreten von Essigsäure und Alkohol in der Mischung ändern konnte. Darum wurde die Verteilung des Essigesters zwischen Wasser und Benzol bei Anwesenheit von Alkohol, von Essigsäure und einem Gemenge beider Stoffe unter-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 324 (1891).

sucht. Doch zeigte es sich, dass der Wert von C dadurch nicht merklich verändert wurde.

Die Ursache des Sinkens der k-Werte liegt vielmehr darin, dass die Gleichung (5), nach der sie berechnet sind, nur dann gültig ist, wenn es sich um einen vollständig verlaufenden Prozess handelt. Nun kann zwar der Vorgang der Esterverseifung in wässeriger Lösung als ein solcher betrachtet werden, wenn man im homogenen System arbeitet, denn die Rückbildung von Ester aus Alkohol und Essigsäure kann unter diesen Umständen nur in äusserst geringer Menge vor sich gehen. In einem heterogenen System der hier angewandten Art liegen aber die Verhältnisse anders. Wohl wird in der wässerigen Schicht die Menge des Äthylacetats sehr klein werden, denn entsprechend dem Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Essigsäure} \times \text{Alkohol}}{\text{Ester} \times \text{Wasser}} = \text{Konst.}$$

wird, da die Wassermenge sehr gross ist, die Esterkonzentration nur gering sein können. Da aber in der Benzolschicht ebenfalls Gleichgewicht zwischen den darin gelösten Substanzen herrschen muss, wird in dieser gerade das Äthylacetat vorherrschen müssen, denn darin ist wieder das Wasser vermöge seiner geringen Löslichkeit mit verschwindend kleiner Konzentration vorhanden. Darum wird mehr Äthylacetat unverseift bleiben, als beim Arbeiten mit der wässerigen Lösung allein, der Prozess ist dann aber nicht mehr als ein vollständig verlaufender zu betrachten. Die Reaktionsgleichung erhält die im folgenden mitgeteilte Form: k_1 sei die Geschwindigkeitskonstante für die Verseifung, k_2 die der Esterbildung. C_1 ist die Verteilungskonstante für Äthylacetat zwischen Wasser und Benzol, C_2 die für Essigsäure, C_3 die für Alkohol. Seien α, β, γ die jeweilig im Liter Wasser gelösten g-Moleküle Acetat, Säure und Alkohol, so ist die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \,.\, 55{\cdot}5\, \alpha - k_2 \beta \,.\, \gamma. \tag{6}$$

55·5 ist die Anzahl g-Moleküle Wasser im Liter, die man als konstant setzen kann. Nun findet man in der oben angegebenen Weise die Werte von α, β und γ:

$$\alpha = \frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1}(a - x), \quad \beta = \frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2}\, x, \quad \gamma = \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3}\, x.$$

Setzt man diese Werte in Gleichung (6) ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = 55{\cdot}5\, k_1 \frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1}(a - x) - k_2 \frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2} \cdot \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3}\, x^2. \tag{7}$$

Integriert man diese Gleichung, indem man die Anfangsbedingung $t = 0$, $x = 0$ setzt und für den Ausdruck:

$$\frac{\frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1}}{\frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2} \cdot \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3}} \cdot 55{\cdot}5 \, \frac{k_1}{k_2}$$

die Bezeichnung K einführt, so ergiebt sich die Formel:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{v_2 + v_1 C_2}{v_1 C_2} \cdot \frac{v_2 + v_1 C_3}{v_1 C_3} \cdot \frac{1}{\sqrt{K(K+4a)}} \left\{ \ln \frac{\sqrt{K(K+4a)} + K + 2x}{\sqrt{K(K+4a)} - K - 2x} - \ln \frac{\sqrt{K(K+4a)} + K}{\sqrt{K(K+4a)} - K} \right\}. \quad (8)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante ergiebt sich aus Gleichung (7), da bei Eintritt des Gleichgewichts die Geschwindigkeit Null wird:

$$\frac{55{\cdot}5 \, \frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1} (a - \xi)}{\frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2} \cdot \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3} \, \xi^2} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (9)$$

ξ ist die beim Eintreten des Gleichgewichts vorhandene Konzentration der Säure, resp. des Alkohols.

Um diese Gleichungen zu prüfen, ist es nötig, die sämtlichen drei Verteilungskonstanten zu kennen, ferner muss die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Der Wert von C_1 ist schon oben zu 0·079 angegeben worden. Bei der Bestimmung von C_2, der Verteilungskonstante für Essigsäure, ergiebt sich die Schwierigkeit, dass, wie bekannt, die Verteilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol nicht in normaler Weise verläuft, da einerseits die Ionenspaltung in wässeriger Lösung, andererseits die Bildung von Doppelmolekülen in der Benzolschicht sich geltend machen. Versuche mit wässerigen Lösungen von Essigsäure, die $^1/_2$-, $^1/_4$- und $^1/_8$-normal waren, ergaben, dass beim Zusammenschütteln mit Benzol nur wenig von der Säure ins Benzol ging. Die Verteilungskonstanten $\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{C_6H_6}}\right)$ waren für:

$^1/_2$-norm.	$^1/_4$-norm.	$^1/_8$-norm.
46	61	83

Es würde die Reaktionsgleichung sehr komplizieren, wollte man die Änderung der Verteilungskonstante mit der Konzentration in ihr zum Ausdruck bringen. Da sich in der Formel $\frac{v_1 C}{v_2 + v_1 C}$ Änderungen von C verhältnismässig nur wenig geltend machen, habe ich für C_2 den konstanten Wert 50 angenommen.

Die Verteilungskonstante von Alkohol zwischen Wasser und Benzol wurde auf kryoskopischem Wege bestimmt. Eine $^1/_2$-norm. Lösung von Alkohol in Wasser wurde mit dem gleichen Volum Benzol bei 25° geschüttelt. Dann wurde der Gefrierpunkt der abgehobenen wässerigen Schicht gemessen und daraus die Konzentration des Alkohols im Wasser berechnet. Der Versuch ergab, dass $C_3 = 13{\cdot}7$ ist.

Nachdem für C_2 und C_3 wenigstens angenähert die Werte gefunden waren, musste noch $\frac{k_2}{k_1}$, die Gleichgewichtskonstante der Esterbildung, bestimmt werden. Wie aus den oben mitgeteilten Versuchen über die Verseifung des Äthylacetats hervorgeht, würde es sehr lange gedauert haben, wollte man die Grenze der Verseifung bestimmen. Darum wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen. Je 10 ccm einer $^1/_2$-norm. Lösung von Alkohol in Wasser und einer $^1/_2$-norm. Lösung von Alkohol in Benzol wurden in Fläschchen zusammengegossen und im Thermostaten von 25° durch die oben beschriebene Drehvorrichtung durcheinander geschüttelt. Nach verschiedenen Zeiten wurde der Inhalt der Fläschchen analysiert. Es zeigte sich, dass der Gehalt an Essigsäure anfänglich abnahm, schliesslich aber konstant wurde. Dann war eben die Esterbildung beim Grenzwerte angelangt. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse enthalten. Es bedeutet $a - y$ die zur Neutralisierung der noch vorhandenen Essigsäure benötigte Anzahl ccm $^1/_{10}$-norm. Barytlösung, y die Abnahme der Essigsäure. k_2 ist die nach der unten entwickelten Formel berechnete Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung.

Tabelle 7.

10 ccm 1-norm. Salzsäure.

10 ccm Benzol, enthaltend Essigsäure und Alkohol, beide 0·497-norm.

t	B	$a - y$	y	k_2
$9^1/_4$	145·89	45·89	3·81	0·000375
14	144·02	44·02	5·68	0·000420
24	142·24	42·24	7·46	0·000381
42	138·03	38·03	11·67	
68	138·36	38·36	11·34	
$92^1/_2$	138·46	38·46	11·24	
			Mittel:	0·000392

Die drei letzten Werte von y sind nahezu konstant, man kann also annehmen, dass das Gleichgewicht bereits eingetreten ist. Nimmt man für y den Mittelwert der drei letzten Bestimmungen, 11·4, so berechnet sich $\frac{k_2}{k_1}$, die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung (9), in folgender Weise:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\frac{0.079}{1.079} \times 0.114 \times 55.5}{\frac{50}{51} \times \frac{13.7}{14.7} \times 0.383^2} = 3.46.$$

Dieser Wert unterscheidet sich etwas von der aus den Versuchen von Berthelot sich ergebenden Gleichgewichtskonstante des Systems Ester, Wasser, Essigsäure, Alkohol, welche gleich 4 ist. Indessen ist schon von Knoblauch[1]) gefunden worden, dass bei Anwendung eines Überschusses von Wasser und Alkohol die Konstante auf 2·74 herabsinkt. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von W. Michaelis[2]) hat es sich gezeigt, dass beim Arbeiten unter den von Knoblauch gewählten Bedingungen die Konstante von der Konzentration der als Beschleuniger wirkenden starken Säure abhängig ist. Je mehr Säure zugesetzt ist, um so höher fällt die Gleichgewichtskonstante aus. Dr. Michaelis fand sie bei Anwendung von 0·0125-norm. Pikrinsäure als Katalysator zu 2·406, bei der stärksten angewandten Pikrinsäurelösung (0·32-norm.) zu 2·965. Der von uns gefundene Wert 3·46 bei einer Salzsäurekonzentration 1 ist demnach sehr wahrscheinlich.

Nachdem nun sowohl die Werte von C_1, C_2 und C_3, wie der von $\frac{k_2}{k_1}$ bekannt sind, lässt sich k_2, die Geschwindigkeit der Esterbildung, nach Gleichung (8) berechnen. Die in den Tabellen 1—6 unter k_2 angeführten Zahlen sind nach dieser Gleichung gefunden worden. Als Mittel aus den sechs Versuchsreihen findet man:

$$k_2 = 0.000456.$$

Wenn man die Reaktion der Esterverseifung als vollständig verlaufende betrachtet, so erhält man als Mittel der unter k verzeichneten Anfangswerte $k = 0.00326$, ein Wert, der mit der aus Versuchen im homogenen System bestimmten Geschwindigkeitskonstante der Verseifung übereinstimmt, wie schon oben bemerkt wurde. Um ihn mit dem Werte k_2 vergleichbar zu machen, ist erstens zu berücksichtigen, dass k mit gemeinen Logarithmen, statt mit natürlichen berechnet ist, und zweitens, dass es zwar mittels der Gleichung für die monomolekulare Reaktion berechnet ist, sich aber in Wahrheit auf eine Reaktion zwischen zwei Stoffen, Äthylacetat und Wasser, bezieht. Man hat daher die Menge der Wassermoleküle, 55·5 per Liter, in Rechnung zu ziehen. Um k_1, die wirkliche Geschwindigkeitskonstante der Verseifung, zu finden, hat man also k durch 0.4343×55.5 zu dividieren. So erhält man:

$$k_1 = 0.000135.$$

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 268 (1897). [2]) Dissertation. Heidelberg 1899.

Der Quotient $\frac{k_2}{k_1}$ ist die Gleichgewichtskonstante. Man findet so:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{0{\cdot}000456}{0{\cdot}000135} = 3{\cdot}38,$$

was mit der direkt gefundenen Zahl 3·46 gut übereinstimmt.

Man kann k_2, die Konstante der Esterbildung, auch aus den in Tab. 7 niedergelegten Versuchen berechnen. Die Geschwindigkeit wird, wenn y die jeweilig entstandene Menge des Esters bedeutet, wie folgt gefunden:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2} \cdot \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3} k_2 (a - y)^2 - 55{\cdot}5 \frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1} k_1 y. \quad (10)$$

Wenn man wieder, wie oben, zur Vereinfachung für

$$55{\cdot}5 \frac{k_1}{k_2} \frac{\frac{v_1 C_1}{v_2 + v_1 C_1}}{\frac{v_1 C_2}{v_2 + v_1 C_2} \cdot \frac{v_1 C_3}{v_2 + v_1 C_3}}$$

K einführt, so liefert die Integration:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{v_2 + v_1 C_3}{v_1 C_3} \cdot \frac{v_2 + v_1 C_3}{v_1 C_3} \cdot \frac{1}{\sqrt{K(K + 4a)}} \cdot \left\{ \ln \frac{2a + K + \sqrt{K(K+4a)} - 2y}{2a + K - \sqrt{K(K+4a)} - 2y} - \ln \frac{2a + K + \sqrt{K(K+4a)}}{2a + K - \sqrt{K(K+4a)}} \right\}. \quad (11)$$

Nach dieser Gleichung sind die Werte von k_2 in Tabelle 7 berechnet. Sie sind etwas kleiner als die aus den Verseifungsversuchen berechneten (0·000392 statt 0·000456). Dies dürfte daher rühren, dass der Drehapparat bei dieser Versuchsreihe nicht gut funktionierte. Auch ist zu berücksichtigen, dass bei der Esterverseifung die Salzsäure 1·0305-norm., bei der Esterbildung 1-norm. war. Rechnet man die aus letzterem Versuche erhaltene Konstante entsprechend um, so erhält man 0·000404. Zu einer Wiederholung der Versuche hatten wir noch nicht Gelegenheit. Jedenfalls ist nachgewiesen, dass man bei Anwendung einer zweiten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit die Esterbildung in wässeriger Lösung in nicht unbedeutendem Masse bewirken kann.

Ausser mit Äthylacetat wurde die Verseifung durch Salzsäure bei Gegenwart einer Benzolschicht auch noch mit einer ganzen Reihe anderer Ester studiert. Zwar wurden die Grenzen der Verseifung bis jetzt noch nicht festgestellt, doch ergaben die nach Formel (5), resp. (5a) berechneten k-Werte sowohl unter sich, als auch mit den schon bekannten Geschwindigkeitskonstanten, die im homogenen System er-

mittelt wurden, gute Übereinstimmung. Einiges Interesse bieten die Ester der Ameisensäure, deren Verseifung im homogenen System äusserst rasch verläuft, die sich aber bei Anwesenheit von Benzol bequem untersuchen liessen. In der folgenden Zusammenstellung sind die Verteilungskonstanten und die Geschwindigkeitskonstanten enthalten. Die letzteren Werte beziehen sich auf die Verseifung mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

	Verteilungskonstante	Geschwindigkeitskonstante
Ameisensaures Methyl	0·522	0·00608
„ Äthyl	0·140	0·00810
„ Propyl	0·048	0·00654

Die von de Hemptinne[1]) aufgefundene Gesetzmässigkeit, dass die Geschwindigkeitskonstanten der von derselben Säure derivierenden Ester nur wenig voneinander abweichen, kommt auch hier wenigstens angenähert zum Ausdruck.

II. Die bimolekulare Reaktion.

Als Beispiel wurde die Verseifung von Äthylacetat mit Barytlösung gewählt. Ist die Gesamtmenge des Esters, bezogen auf das Volum der wässerigen Schicht, a, die Konzentration der Barytlösung b, so wird bei gleichem Volum der beiden Schichten die Geschwindigkeit der Verseifung durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k . \alpha . (b - x) \tag{12}$$

ausgedrückt. α ist die jeweilig in der wässerigen Schicht gelöste Menge des Esters, die sich nach Gleichung (3) aus der Verteilungskonstante C berechnen lässt. Man erhält durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (12):

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{C}{1+C} (a-x)(b-x). \tag{13}$$

Daraus ergiebt sich durch Integration:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C+1}{C} \cdot \frac{1}{a+b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \tag{14}$$

Sind a und b gleich gross, so ergiebt sich die folgende Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C+1}{C} \cdot \frac{x}{(a-x)\,a}. \tag{15}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 561 (1894).

Die Gleichungen sind also wieder bis auf den die Verteilungskonstante und das Verhältnis der Schichtenvolumina enthaltenden Faktor dieselben, wie beim Arbeiten im homogenen System.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den Verseifungen mit Salzsäure. Das Äthylacetat wurde in Benzol gelöst, und abgemessene Mengen dieser und der Barytlösung wurden zu einander gethan und in dem oben beschriebenen Schüttelapparat durcheinander gemischt. Nach bestimmten Zeiten, die aber in diesem Falle wegen der bedeutend grösseren Reaktionsgeschwindigkeit viel kürzer gewählt werden mussten, wurde der Inhalt der Fläschchen in Kolben übergespült, die eine zur Neutralisierung des vorhandenen Baryts genügende Menge Salzsäure von bekanntem Titer enthielten, worauf mit Baryt zurücktitriert wurde. Die Versuchstemperatur war, wie bei den früheren Versuchen, 25°.

Zunächst wurde die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Äthylacetats durch Baryt im homogenen System bestimmt. Die Lösungen des Esters und des Baryts wurden nach dem Vorwärmen auf 25° rasch gemischt, die Proben mit 50 ccm-Pipetten herausgeholt und in stark verdünnte Salzsäure eingetragen. Die Zeiten sind in Minuten angegeben.

Tabelle 8.

250 ccm $^1/_{10}$-norm. Baryt
250 ccm $^1/_{10}$-norm. Äthylacetat } Normalität $^1/_{20}$.

t	$a-x$	x	k
6	8.12	16.88	6.93
11	5.36	19.64	6.66
15	4.07	20.93	6.86
20	3.12	21.88	7.01
23.7	2.64	22.36	7.15
		Mittel:	6.92

Tabelle 9.

500 ccm $^1/_{20}$-norm. Baryt
500 ccm $^1/_{20}$-norm. Äthylacetat } Normalität $^1/_{40}$.

t	$a-x$	x	k
$5^1/_4$	6.47	6.03	6.89
11	4.26	8.24	6.99
15	3.56	8.94	6.93
19	2.87	9.63	7.06
$23^1/_2$	2.40	10.10	7.16
27	2.20	10.35	6.93
$31^1/_2$	1.95	10.55	6.87
$36^1/_2$	1.70	10.80	6.96
46	1.40	11.10	6.90
$55^1/_2$	1.20	11.30	6.79
$60^1/_2$	1.08	11.42	6.99
		Mittel:	6.95

Bei den Versuchen mit einer Benzolschicht zeigte es sich, dass dieselbe Geschwindigkeitskonstante erhalten wurde, wenn die Konzentration der reagierenden Stoffe klein (nicht über $^1/_{20}$-norm.) gewählt wurde. Sobald grössere Konzentrationen angewandt wurden, waren die anfänglich gefundenen Konstanten erheblich kleiner, sie stiegen aber im Laufe der einzelnen Versuche immer mehr an und näherten sich dem Werte 6·94. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, dass die momentane Einstellung des Verteilungsgleichgewichts, die die Grundbedingung der obigen Ableitungen ist, durch die zu schnelle Verseifung des Esters in der wässerigen Schicht verhindert wird. Erst dann, wenn die Verseifungsgeschwindigkeit durch Verminderung des Barytgehalts (sei es durch den Verbrauch, sei es durch die Wahl einer kleinen Anfangskonzentration) unter eine gewisse Grenze sinkt, wird eine Übereinstimmung mit der Theorie ermöglicht.

Im folgenden sind zuerst die Versuche mit stärkeren, dann die mit schwächeren Barytkonzentrationen mitgeteilt.

Tabelle 10.

Je 25 ccm Benzol, Äthylacetat $^1/_{10}$-norm.
Je 25 ccm Barytlösung, $^1/_{10}$-norm.

t in Minuten	$a-x$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C+1}{C} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
10	18·34	6·66	4·95
	18·29	6·71	5·01
	18·03	6·97	5·28
20	14·06	10·94	5·29
	13·94	11·06	5·42
30	11·00	14·00	5·80
	11·06	13·94	5·74
	10·89	14·11	5·91
60	6·62	18·38	6·32

Rechnet man von $t = 10$ ab, so ergeben sich die Mittelwerte der Konstanten zu 5·65, 6·18, 6·57; rechnet man von $t = 0$, so findet man 6·68 und 6·81. Von einer Normalität von 0·044 ab werden also die theoretischen k-Werte erhalten. In der folgenden Versuchsreihe sind noch stärkere Konzentrationen gewählt. Hier wurde an Stelle von Barytlösung Natronlauge genommen.

Tabelle 11.
Je 25 ccm Benzol, Äthylacetat 0·333-norm.
Je 25 ccm Natronlösung, 0·333-norm.

t in Minuten	$a-x$	x	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{C+1}{C}\cdot\frac{x}{(a-x)a}$
5	58·13	25·12	3·54
10	39·63	43·62	4·52
	40·09	43·16	4·41

Wie zu erwarten, wurden hier noch kleinere k-Werte erhalten. Rechnet man von $t = 5$ ab, so ergiebt sich der Mittelwert von k zu 5·4.

Bei unseren Versuchen mit $^1/_{20}$- und $^1/_{40}$-norm. Lösungen wurden übereinstimmende Resultate erhalten.

Tabelle 12.
Je 25 oder 50 ccm Benzol, Äthylacetat 0·05-norm.
Je 25 oder 50 ccm Barytlösung, 0·05-norm.

t in Minuten	$a-x$	x	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{C+1}{C}\cdot\frac{x}{(a-x)a}$
15	9·17	3·33	6·62
	9·00	3·50	7·08
	9·07	3·43	6·90
30	7·16	5·34	6·80
	7·09	5·41	6·95
	14·21	10·79	6·92
45	5·78	6·72	7·06
	11·82	13·18	6·77

Im Mittel: $k = 6·89$.

Tabelle 13.
Je 50 ccm Benzol, Äthylacetat 0·025-norm.
Je 50 ccm Barytlösung, 0·025-norm.

t in Minuten	$a-x$	x	$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{C+1}{C}\cdot\frac{x}{(a-x)a}$
60	7·12	5·38	6·89
	7·03	5·47	7·08

Im Mittel: $k = 6·98$.

Als Mittel aus beiden Reihen erhält man $k = 6·94$, also denselben Wert, der bei den Versuchen im homogenen System gefunden wurde. Damit ist der Nachweis geliefert, dass man selbst die Geschwindigkeit sehr schnell verlaufender Reaktionen im heterogenen System messen kann,

wenn man nur für günstige Verhältnisse sorgt. Die hier beschriebene Methode, in Wasser schwer lösliche Substanzen in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit gelöst mit einer wässerigen Lösung in Reaktion treten zu lassen, wird es unzweifelhaft möglich machen, die Geschwindigkeit mancher Reaktionen zu messen, bei denen es auf andere Weise noch nicht gelungen ist.

Meinem Mitarbeiter, Herrn Anton Messerschmitt, sage ich für die exakte und selbständige Weise, mit der er die hier mitgeteilten Versuche ausgeführt hat, meinen herzlichen Dank[1]).

[1]) Die reichliche Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Benzol wurde zuerst von Herrn Messerschmitt beobachtet.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Over de Oplosbaarheid der organische Zuuranhydriden in water.

Door

E. van de Stadt.

Oorspronkelijk was mijn plan de omzettingssnelheid na te gaan van de organische zuuranhydriden bij de aanwezigheid van water, doch reeds mijne voorloopige resultaten waren in strijd met de litteratuur over die zuuranhydriden. Werd b. v. bij verschillende schrijvers opgegeven, dat azijnzuuranhydride onoplosbaar was in water, en zuiver azijnzuuranhydride in aanraking daarmede, in de eerste oogenblikken niets daaraan af gaf, terwijl het eerst na omzetting van eenig zuuranhydride in het correspondeerende zuur, aan het water eene zure reactie verleende, mij bleek, dat azijnzuuranhydride wel in de eerste oogenblikken geene zure reactie verleende aan het water, maar dat wel degelijk eenig anhydride als zoodanig oploste.

Deze eerste ontdekking deed mij ook met eenig wantrouwen andere uitspraken over de onoplosbaarheid der organische zuuranhydriden in water beschouwen.

O. a. lezen wij in Victor Meyer und Jacobson: „de anhydriden van azijnzuur en zijne homologen zijn kleurlooze, destilleerbare vloeistoffen van scherpen reuk. De anhydriden met hoog moleculairgewicht zijn vast. Ze zijn alle onoplosbaar in water, oplosbaar in ether. Zij zijn tegenover water vrij bestendig en hunne bestendigheid neemt toe met het toenemend moleculair gewicht. Azijnzuuranhydride houdt zich in koud water eenigen tijd goed, eerst langzamerhand lost het daarin op onder vorming van azijnzuur."

Dr. A. Bernthsen zegt in zijn „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie" 1896, bg. 186: De zuuranhydriden zijn vloeibare of vaste verbindingen onoplosbaar in water, maar op den duur er door ontleed wordend.

Dr. Ernst Schmidt zegt in zijn „Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie" (pg. 512) bij barnsteenzuuranhydride: De zuuranhydriden zijn vluchtige of vaste stoffen van neutrale reactie, die

door water en alcohol langzaam omgezet worden. Met water tezamen gebracht, mengen zij zich daarmede eerst niet, maar zetten zich daarmede spoedig om, onder vorming van vrij zuur.

Aangezien het bij mijn onderzoek natuurlijk van groot belang was te weten, of de anhydriden werkelijk in water onoplosbaar waren, aangezien mijn onderzoek, bij onoplosbaarheid zeer vereenvoudigd werd, richtte ik eerst daarop mijne proefnemingen. De groote moeilijkheden, die zich bij azijnzuuranhydride voordeden door de onmogelijkheid een gedeelte der geroerde vloeistof zonder medesleeping van azijnzuuranhydride volledig af te filtreeren, in verband met de snelle omzetting van het anhydride, waardoor fracties van minuten groote fouten opleverden, deden mij de onderzoekingen daarmede staken en vervolgen met barnsteenzuuranhydride en phtaalzuuranhydride.

Deze proeven werden op het volgende beginsel gebaseerd: Aangenomen, dat deze anhydriden niet oplosbaar zijn in water, maar slechts na omzetting in het zuur daarin worden opgenomen, dan moet ook eene oplosbaarheidsbepaling van het anhydride en van het zuur bij dezelfde temperatuur, gelijke resultaten opleveren, berekend op het zuur.

Zie hier de resultaten die berekend zijn op eene oplosbaarheid op 100 deelen water bij 0°.

I. Phtaalzuur.

Na 1 uur	0·1978 deelen
„ 2 „	0·3014 „
„ 3 „	0·3062 „

II. Phtaalzuuranhydride.

Na 1½ uur	0·0688 deelen
„ 3 „	0·1670 „
„ 4½ „	0·3047 „
„ 5½ „	0·4123 „

III. Phtaalzuuranhydride.

Na 4 uur	0·1752 deelen
„ 5 „	0·2312 „
„ 9¼ „	0·4231 „
„ 10¼ „	0·4874 „

Uit deze proeven blijkt dus wel, dat het aantal ccm × N. loog, noodig voor het neutraliseeren van de afgezogen vloeistof, omgerekend op phtaalzuur, eene veel grootere oplosbaarheid aangeeft voor phtaalzuuranhydride dan voor phtaalzuur.

Wat echter ook een noodzakelijk gevolg zou moeten zijn van het feit der oplosbaarheid van het anhydride in water en der omzetting van het anhydride door water, is eene langzame terugkeering tot de oplos-

baarheid van het zuur. In aanmerking nemende het gedrag van oververzadigde oplossingen van vele organische verbindingen was te verwachten, dat dit zeer langzaam zou geschieden. Het was er echter maar om te doen het feit te constateeren.

Mijn voornemen is daarom nog proeven te nemen op de volgende wijze: op het oogenblik, waarop ongeveer het maximum is bereikt, wordt de vloeistof van de nog aanwezige vaste stof gescheiden, en onder toevoeging van eenig vast zuur verder nog eenige uren blootgesteld aan dezelfde temperatuur. Reeds genomen werden proeven met een mengsel van het zuur en het anhydride, waarbij uit den aard der zaak verwacht kon worden, dat eerder het maximum zou worden bereikt.

IV. Phtaalzuur + Phtaalzuuranhydride.

Na 2 uur	0·2107 deelen
„ 4 „	0·3286 „
„ 5 „	0·3814 „
„ 5½ „	0·4107 „

V. Phtaalzuur + Phtaalzuuranhydride.

Na 6 uur	0·3658 deelen
„ 20½ „	0·3677 „
„ 24 „	0·3696 „
„ 26 „	0·3642 „
„ 46 „	0·3517 „
„ 50 „	0·3507 „

De teruggang is hier bijna niet te merken, doch beter is die waar te nemen bij mijne proeven met barnsteenzuur en zijn anhydride. Zie hier de resultaten:

Ia. Barnsteenzuur.

Na 2 uur	2·7884 deelen
„ 3 „	2·7743 „
„ 4 „	2·7835 „
„ 5 „	2·7831 „

IIa. Barnsteenzuur.

Na 2 uur	2·7868 deelen
„ 3 „	2·7832 „
„ 4 „	2·7879 „
„ 5 „	2·7855 „

III. Barnsteenzuuranhydride.

Na ¼ uur	3·5653 deelen
„ ½ „	3·6083 „
„ ¾ „	3·6544 „
„ 1 „	3·9231 „
„ 1¼ „	4·1191 „

Na $1^3/_4$ uur	4·4468 deelen
„ $2^1/_4$ „	5·1683 „
„ $2^3/_4$ „	4·5879 „
„ $3^1/_4$ „	4·3513 „
„ $4^1/_4$ „	3·6909 „
„ $4^3/_4$ „	3·5601 „

Uit het eerste gedeelte blijkt zelfs eene zeer sterke oplosbaarheid van het anhydride, daar reeds in het eerste kwartier 3·5 deelen opgelost waren, terwijl bij barnsteenzuur alleen, na 2 uur eerst 2·78 deelen opgelost waren. Zetten wij de proef langer voort, dan krijgen wij het volgende resultaat:

IVa.

Na $4^1/_4$ uur	4·121 deelen
„ 5 „	3·7975 „
„ $23^1/_4$ „	3·2134 „
„ $24^1/_4$ „	3·1733 „
„ $27^3/_4$ „	3·0475 „
„ $28^3/_4$ „	3·0429 „
„ $47^1/_4$ „	2·9648 „
„ $48^1/_4$ „	2·9467 „
„ $51^1/_4$ „	2·9426 „
„ $52^1/_4$ „	2·9409 „

Hier hebben wij dus weder eene veel grootere oplosbaarheid bij het anhydride (berekend op zuur) dan bij het zuur zelf en kunnen bij IIIa duidelijk een maximum waarnemen, terwijl in beide gevallen ook de nadering tot het minimum, zijnde de oplosbaarheid van het zuur, duidelijk blijkt, ja in IVa komen wij er zelfs zeer dicht bij.

Bij proeven, genomen met een mengsel van barnsteenzuuranhydride en barnsteenzuur werd lang dat maximum niet bereikt als bij de proeven met anhydride alleen, wat dus zelfs wijst op eene zeer groote oplosbaarheid van het anhydride, dat eerst langzamerhand in het zuur overgaat, terwijl echter het anhydride betrekkelijk snel in zuur wordt omgezet, wanneer daartoe aanleiding wordt gegeven door toevoeging van het zuur.

Va. Barnsteenzuur + Barnsteenzuuranhydride.

Na 1 uur	3·3156 deelen
„ 2 „	3·0467 „
„ 3 „	2·8969 „
„ 4 „	2·8616 „
„ 5 „	2·8297 „

VIa.

Na $^3/_4$ uur	3·2000 deelen
„ $1^1/_2$ „	3·3492 „
„ $2^1/_2$ „	3·1509 „

Na 3½ uur	2·9889 deelen
„ 4½ „	2·9479 „
„ 18½ „	2·8776 „

Uit de voorgaande proeven blijkt genoegzaam, dat de anhydriden wel degelijk in water oplossen. Hoewel ze nog lang niet volledig zijn, daar alleen waarnemingen bij 0° zijn gedaan, is het mijn voornemen ook bij andere temperaturen deze verschijnselen na te gaan en zoodoende de temperatuur te vinden, waarbij het anhydride spontaan overgaat in het zuur. Tevens wil ik nog proeven nemen met verzadigde oplossingen van het zuur, waarbij ik dan het anhydride wil voegen. De reden waarom ik dit, nog zoo onvolledig, onderzoek hier publiceer, is mijn verlangen ook iets bij te dragen tot dezen Feestbundel ter gelegenheid van het feest van mijnen geachten Leermeester, wiens lessen en hulp bij het begin mijner studien ik nog ten zeerste waardeer.

Amsterdam,
Chemisch Technisch Bureau Wijnhoff en van Gulpen.
October 1899.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Macassaröles.

Von

J. J. A. Wys.

Vor einiger Zeit kam mir eine grössere Probe des Samens von Schleichera trijuga Willd. (Fam. Sapindaceae) von Celebes (Niederl. Indien) zur Hand; ich benutzte die Gelegenheit zur Bestimmung einiger Konstanten des in Europa so seltenen, in Indien unter dem Namen Macassaröl oder Ketjatkilöl so geschätzten Fettes dieser Samen.

Nach der einheimischen Benennung der Samen, Kusambi-Nüsse, trägt die Mutterpflanze auch den Namen Cussambium spinosum [1]).

Die Nüsse, sowie das Fett sind schon einige Male untersucht worden; soweit mir bekannt geworden, zuerst von van Itallie (1889), der eine 20 Jahre alte Probe des Fettes und Samen aus dem Kolonialmuseum in Haarlem untersuchte. Er bestimmte den Fettgehalt der ungeschälten Samen auf 36 % bei einem Wassergehalt von 10·2 %.

Poleck (1891) fand in den geschälten Samen 68 % Fett.

Die von mir untersuchten Samen lieferten, mit der Hand geschält, 40 % ihres Gewichtes an Schalen und 60 % an Kernen. Diese letzten enthielten 70·5 % Fett, 3·5 % Wasser und 12 % Proteïnstoffe ($N \times 6{\cdot}25$).

Mit dem mittels Benzin extrahierten Fette, das eine butterähnliche Farbe und Konsistenz hatte, bestimmte ich einige physische und chemische Konstanten.

Weil die in den bekannten Werken von Benedikt und von Lewkowitsch über dieses Fett gegebenen Daten weniger vollständig sind, als wir es bei den anderen Fetten und Ölen gewohnt sind, habe ich die von mir gefundenen Zahlen neben die von anderen Beobachtern in einer Tabelle zusammengestellt.

Hierzu noch folgende Bemerkungen:

Den Schmelzpunkt des Fettes bestimmte ich nach der Methode von Le Sueur und Crossley [2]) mittels Aufsteigung im kapillaren Rohr. Bei dem so bestimmten Schmelzpunkte ist noch ein Teil des Fettes ungeschmolzen; dieses schmilzt erst mehrere Grade höher.

---

[1]) Sie wird auch Stadmannia Sideroxylon Bl. und Mellicocca trijuga Juss. genannt.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. S. 988.

	Fett		Fettsäuren	
Spezifisches Gewicht	0·924 bei 15°	*I*		
	0·942	*G*		
Schmelzpunkt	22° (28°)	*I*	54°—55°	*I*
	21°—22°	*T*	52°—54°	*W*
	21°—22° (28°)	*P*		
	28°	*G*		
	22°	*W*		
Erstarrungspunkt	10°	*G*	51·6°—53·2°	*L*
Hehnersche Zahl	91·4	*I*		
	91·55	*W*		
Verseifungszahl	230·0	*I*		
	221·5	*L*		
	215·3	*W*		
Jodzahl	53·0	*I*	49·7—50·9	*L*
	48·3	*L*	58·9	*W*
	69·1	*R*		
	55·0	*W*		
Reichert-Meisslsche Zahl	9	*W*		
Säurezahl	16·6	*I*	191·2 – 192·0	*W*
	6·23	*P*		
	35·43	*L*		
	19·2	*W*		
Glyceringehalt	6·3%	*I*		
Unverseifbares	3·12%	*W*		
Blausäuregehalt	0·03—0·05%	*P*		
	0·047%	*T*		
Zusammensetzung			Ölsäure, Arachinsäure, Laurinsäure, Buttersäure, Essigsäure.	*I*
			Flüchtig: Nur Essigsäure. Nicht flüchtig: 70% Ölsäure, 5% Palmitinsäure 25% Arachinsäure	*P*
			Flüchtig: Essigsäure neben wenig Buttersäure. Nicht flüchtig: 45% feste Säuren 55% flüssige Säuren mit Jodzahl 103·2	*W*

I = van Itallie, Ned. Tijdschrift voor Pharmacie 1889. S. 147.
T = Thümmel, Apotheker-Zeitung 1889. S. 518.
P = Poleck, Pharm. Centralhalle 1891. S. 396
L = Lewkowitsch, Fats, oils and waxes. S. 520.
G = Glenck, Chemiker-Zeitung, R. 1894. S. 9.
R = Roelofsen, Am. Chem. Journ. **16,** 467 durch Chem. Centr.-Bl. 1894, **2,** 255.

Die gleiche Beobachtung machten van Itallie und Poleck; beide führen für den Schmelzpunkt dieses höher schmelzenden Bestandteils 28° an. Ich konnte einen scharfen Schmelzpunkt dafür nicht finden. Bei 28° war aber alles geschmolzen.

Die Verseifungszahl ermittelte ich nach der kalten Verseifungsmethode von Henriques[1]), die Jodzahl nach meiner eigenen Methode mittels Jodchlorid-Eisessiglösung[2]).

Die flüchtigen Säuren untersuchte ich nach der Methode von Duclaux[3]), die Essigsäure liess sich auch mit Eisenchlorid nachweisen. Das Verhältnis zwischen festen und flüssigen Säuren zu den nichtflüssigen bestimmte ich nach Röse[4]).

Man wird in der Tabelle den Namen Schädlers vermissen, der doch sowohl von Benedikt wie von Lewkowitsch beim Macassaröl angeführt wird. Schädler hat aber selber nie etwas über Macassaröl veröffentlicht. In seinem grossen Werke: „Technologie der Fette und Öle des Pflanzen- und Tierreichs" giebt er, wie er es auch bei allen anderen Fetten thut, beim Macassaröl die Zahlen von van Itallie, ohne deren Beobachter zu nennen. Dass dies so ist, beweist nicht nur die vollkommene Übereinstimmung aller Zahlen, sondern auch die Thatsache, dass ein Irrtum van Itallies mit aufgenommen ist. Dieser bestimmte die Verseifungszahl des Fettes zu 230, die Säurezahl zu 16·6 und nennt nun die Differenz beider 213·4, die wir jetzt als Ätherzahl benennen würden, die Köttstorfersche Zahl des Fettes. So finden wir diese irrtümliche Zahl bei Schädler und dann später, bei Benedikt und bei Lewkowitsch, als von Schädler bestimmt neben der Zahl 230, als von van Itallie stammend.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895. S. 721.

[2]) Chem. Revue über die Fett- und Öl-Industrie 1899. S. 5.

[3]) Ann. Phys. Chimie (5) **2**, 289 (1874).

[4]) Repert. f. anal. Chemie 1886, S. 684.

Über anorganische Fermente.
I. Über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

G. Bredig und R. Müller von Berneck.

(Mit 3 Figuren im Text.)

A. Einleitung.

Kapitel I. Definition der Katalyse.

J. Berzelius[1]) hat mit dem ihm angeborenen Blicke, „in der Erscheinungen Flucht" das Systematische und Allgemeine zu erkennen, den klassifikatorischen Begriff der „Katalyse" aufgestellt. Wenn auch dieser

[1]) Eine ausführliche Darstellung der älteren Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen findet man bei W. Ostwald, Dekanatsprogramm der philos. Fakultät Leipzig 1898. Eine kurze Darstellung der Lehre von der Katalyse vergl. Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) S. 514. Einige lehrreiche Beispiele vergl. auch bei van't Hoff, Études de dynam. chim., S. 55; Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 13; Neumann, diese Zeitschr. **14**, 193; Cohen, diese Zeitschr. **16**, 451; Smith, diese Zeitschr. **25**, 151; Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3203; Engel, Compt. rend. **129**, 518; Bach, ibid. **126**, 480; Dammer, Handb. d. anorgan. Chemie II (1) 15; Loew, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 144; Moissan u. Moureu, Compt. rend. **122**, 1240; Gautier u. Hélier, ibid. **122**, 566; Bodenstein, diese Zeitschr. **29**, 438, 689; Votozek u. Zenisek, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 485; Bayley, Phil. Mag.

Begriff namentlich durch die mechanistischen Vorstellungen Liebigs und dessen berechtigten Einfluss auf die Entwickelung der organischen Chemie lange Zeit zu den absichtlich gemiedenen gehört hat, so hat doch die Gewalt der Thatsachen in neuerer Zeit wieder unwiderstehlich dazu geführt, diesen Bann zu brechen und die Katalyse wenigstens wieder in die Reihe der Probleme zu stellen, die uns in Technik, Physiologie und Chemie auf Schritt und Tritt begegnen, und die daher des Erforschens wert sind.

Namentlich durch W. Ostwald ist der Begriff der Katalyse neu aufgenommen und vor allem scharf definiert worden, so dass sie experimentell gemessen werden kann.

Bei Berzelius lautet die Definition im Stile damaliger Naturauffassung noch ziemlich verschwommen folgendermassen[1]: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."

Erst nachdem nach vereinzelten Versuchen von Wilhelmy (1850), Harcourt und Esson (1866), Berthelot (1862) u. a. besonders durch die kinetischen Studien von Guldberg u. Waage (1867), van't Hoff[2], Ostwald[3]) und Arrhenius die Zeit als wesentlicher Faktor zur Beherrschung und Messung chemischer Erscheinungen eingeführt worden ist, konnte Ostwald (1893) folgende experimentelle Definition der Katalyse aufstellen[4]: „Katalyse ist die[5] Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes."

Zu dieser Definition durch die Geschwindigkeitsänderung der katalysierten Reaktion treten meist noch zwei andere Charakteristika der Katalysatoren:

1. Die Menge des Katalysators ist im Verhältnis zur Menge der von ihm umgewandelten Stoffe zumeist verschwindend klein, so dass schon

(5) **7**, 126, Jahresber. 1879, 180; Fehling, Handwörterbuch **5**, 711—712, **3**, 945. Eine wertvolle Zusammenstellung katalytischer Erscheinungen findet man auch bei Bodländer, Über langsame Verbrennung. Stuttgart 1899 (Sammlung Ahrens).

[1]) Berzelius, Jahresber. **13**, 237 (1836).

[2]) Études de dynamique chimique 1884.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **27**, 1; **28**, 449; **30**, 93. Lehrb. (2. Aufl.) II (1) 515.

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 139; **15**, 706; **19**, 160; **29**, 190.

[5]) Event. auch negative. Vergl. Bigelow, diese Zeitschr. **26**, 493.

aus diesem Grunde an eine stöchiometrische chemische Umsetzung des Katalysators mit dem katalysierten Stoffe nicht ohne weiteres gedacht werden kann, obwohl die Grösse der Beschleunigung meistens deutlich und oft in bereits bekannter Weise von der Menge des Katalysators abhängt.

2. Der Katalysator beteiligt sich daher selbst nicht an der Reaction und ist also oft nach der Reaction anscheinend unverändert.

Kapitel II. Analogie der Fermentwirkungen mit den Kontaktwirkungen, besonders von Metallen.

Mit seinem schon erwähnten Talente zur Verallgemeinerung hatte Berzelius bereits die auffallende Analogie erkannt, welche zwischen einigen bekannten Kontaktwirkungen z. B. des Platins auf H_2O_2 oder Knallgas in der anorganischen Chemie und den Fermentwirkungen in der organischen und organisierten Welt besteht.

So schreibt er[1]): „Wir hatten die Erfahrung gemacht, dass z. B. die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, wie sie bei der Gärung durch den Einfluss eines unlöslichen Körpers stattfindet, den wir unter dem Namen Ferment kennen, nicht durch eine der doppelten Zersetzung ähnliche Wirkung zwischen dem Zucker und dem Ferment erklärt werden konnte. Aber verglichen mit den in der unorganischen Natur bekannten Verhältnissen glich es keinem so sehr, wie der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch den Einfluss von Platin, Silber oder Faserstoff; es war also sehr natürlich, beim Ferment eine analoge Wirkung zu vermuten“ . . .

„Wir bekommen begründeten Anlass, zu vermuten, dass in den lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen, rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden.“

Der geniale Schönbein[2]) schreibt nach Besprechung der Analogie zwischen der Platinkatalyse und der Fermentwirkung gegen die rein präparative Richtung in der organisch-physiologischen Chemie folgendes:

[1]) Loc. cit. und Berzelius, Lehrbuch der Chemie (3. Aufl.) **6**, 22.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 344.

„Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unseren Laboratorien anstellen, können wohl auf chemische Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Tieren die Stoffwandlungen zustandekommen, so gewaltsam sei, dass bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte, und man leider von dem Erfolg unserer mühevollsten Arbeiten dieser Art mit dem Dichter nur zu oft sagen muss: „Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben." Es muss deshalb äusserst wünschenswert erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die bisherigen geeignet, uns zum Verständnis der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Tier- und Pflanzenwelt stattfinden."

Diese Mittel und Wege führen, wie auch u. a. Hüfner[1]) und Ostwald betont haben, zum Problem der Katalyse, und C. Ludwig[2]) schreibt sogar: „Es dürfte leicht dahin kommen, dass die physiologische Chemie ein Teil der katalytischen würde."

Die Entwickelung der Lehre von den Fermenten, Enzymen und Toxinen[3]) und die moderne Serumtherapie hat ihm darin nur Recht gegeben.

Die Vermutungen von Berzelius sind durch die Erfahrungen der letzten Decennien durchaus gestützt worden. Es sind eine Reihe von Reaktionen bekannt geworden, welche ebenso durch geformte und ungeformte organische Fermente, wie durch die Kontaktwirkung fein verteilter Metalle, Oxyde und anderer poröser und spezifischer Körper katalysiert werden:

1. Die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure durch Luftsauerstoff wird bekanntlich sowohl durch das organisierte Ferment Mycoderma aceti (Pasteur) wie durch fein verteiltes Platin (E. Davy) beschleunigt[4]).

2. Die bekannte katalytische Wirkung, welche metallisches Platin und andere anorganische Kontaktsubstanzen auf Knallgas (Döbereiner)

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **5**, 372; **10**, 148, 397.

[2]) Lehrbuch d. Physiol. (2. Aufl.) **1**, 50. Vergl. Hüfner, Journ. f. pr. Chemie (2) **10**, 156.

[3]) Duclaux, Traité de Microbiologie II. Paris 1899. Behring, Eulenburgs Lehrbuch d. allgem. Therapie III.

[4]) Vergl. Fehling, Handwörterbuch **3**, 76.

ausüben, soll nach Saussure[1]) auch verwesenden, also fermenthaltigen Materien zukommen.

3. Nach Untersuchungen von Deville und Debray[2]), sowie von Hoppe-Seyler[3]) wird der Zerfall von ameisensaurem Kalk in Calciumkarbonat, Kohlensäure und Wasserstoff nicht nur durch gewisse Bakterien, sondern auch in derselben Weise durch fein verteiltes Iridium, Rhodium oder Ruthenium veranlasst.

4. Nach Schönbein[4]) wird die Bleichreaktion zwischen H_2O_2 und Indigoschwefelsäure durch Eisenvitriol oder Platinmohr ebenso beschleunigt wie durch rote Blutkörperchen.

5. Nach O. Sulč[5]) werden verdünnte Oxalsäurelösungen in Gegenwart pulveriger oder schwammiger Metalle, wie Palladium, Platin, Silber etc. ebenso zersetzt, wie nach Jorissen[6]) in Gegenwart von Schimmelpilzen. Eine genauere Untersuchung dieser Reaktionen wäre von Interesse.

6. Nicht bloss Gärungserscheinungen, Oxydationen etc. werden analog den organischen Fermenten von anorganischen Kontaktkörpern hervorgebracht, sondern auch diastatische Erscheinungen, wie die hydrolytische Rohrzuckerinversion werden nach Rayman und O. Sulč[7]) von fein verteilten Metallen bewirkt. Auch diese Eigenschaft von Platin, Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Silber etc. erinnert an die Wirkung der Invertasen (und der $H^{\cdot}$-Ionen).

7. Nach Schönbein[8]) wirken alle organischen Fermente und rote Blutkörperchen ebenso wie Platinmohr, fein verteiltes Gold, Silber und andere Metalle in Gegenwart von H_2O_2 bläuend auf Guajaktinktur.

8. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas wird sowohl durch Platin, Gold, Silber, Iridium etc., MnO_2, PbO_2, Co_2O_3 etc., wie durch Blutfaserstoff

[1]) Zitiert nach Liebig, Lieb. Ann. **153**, 142.

[2]) Compt. rend. **78**, 1782 (1874).

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 395; **11**, 566. Pflügers Archiv **12**, 1.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **75**, 79; **78**, 90.

[5]) Diese Zeitschr. **28**, 719.

[6]) Chem. Centralblatt 1898, II, 1084. Maandblad naturw. **22**, 100.

[7]) Diese Zeitschr. **21**, 481; **28**, 719. Es bleibt bei diesen Versuchen allerdings noch die Frage (nach Ostwald, Privatmitteilung) offen, ob es sich primär um eine direkte Hydrolyse durch diese Metalle handelt, oder ob sich nicht zuerst spurenweise durch Oxydationskatalyse der Metalle aus dem Zucker an der Luft eine Spur von Säure bildet, welche dann erst durch ihre $H^{\cdot}$-Ionen den Zucker weiter invertiert. Vergl. W. A. Smith, diese Zeitschr. **25**, 156,

[8]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 32 u. 325.

(Thénard[1]) heftig katalysiert, ebenso aber auch nach Schönbein[2]) durch alle organischen Fermente. Schönbein hat die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, bei Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin, Hefe und bei wässerigen Auszügen aus Hunderten verschiedener Pflanzen, Schimmelpilzen, Samen von Gerste, Hafer, Hirse, Mohn, Kresse, Wurzeln von Leontodon taraxacum, Lactuca sativa, Kartoffelschalen und E. Buchner am Hefepresssaft festgestellt, ebenso Jacobson[3]) bei Emulsin, Pankreasauszug, Diastase, Pepsin, Ptyalin und Myrosin näher studiert. Schönbein schreibt (l. c.) wörtlich: „Es scheint mir nun eine höchst bemerkenswerte Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermutung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen."

Beim Erhitzen verlieren nach Schönbein solche Fermente, wie das Myrosin, Emulsin, die Hefe, Diastase u. s. w. mit ihrer spezifischen Fermentwirkung auf Amygdalin, Stärke, Zucker etc. auch ihre katalytische Kraft für die H_2O_2-Zersetzung. Jacobson (l. c. S. 342) hat später aber gezeigt, dass man diesen Satz nicht umkehren darf, denn mit der katalytischen Wirkung der Fermente auf H_2O_2 geht nicht immer auch ihre andere spezifische Fermentwirkung auf Amygdalin, Stärke etc. völlig verloren.

Auch Blutkörperchen, Kuhpocken, Blatternlymphe und pathologischer Eiter können H_2O_2 zersetzen[4]). Ebenso hat neuerdings Herr Dr. Ruppel-Marburg im Anschluss an unsere Versuche gleichfalls starke katalytische Wirkung von gewissen Toxinen auf H_2O_2 im hiesigen Institute festgestellt und wird wohl darüber bald selbst berichten.

Bemerkenswert ist, dass, wie gesagt, solche Stoffe ihre katalytische Wirksamkeit auf H_2O_2 nach Schönbein in der Siedehitze rasch und vollständig verlieren. Wir werden ziemlich Ähnliches auch beim Platin im Laufe dieser Arbeit sehen. Ferner haben Schönbein[5]) und später Jacobson[6])

---

[1]) Mém. de l'Acad. des Sc. **3**, 385 (1818).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 24; 325—334; Ber. d. chem. Ges. **31**, 570. Neumeister, Physiolog. Chemie 1897, S. 104.

[3]) Zeitschr. für physiol. Chemie **16**, 340. Unserem geschätzten Freunde Dr. Ruppel-Marburg sind wir für mehrfache Hinweise auf physiologische Litteratur zu Dank verpflichtet.

[4]) Ladenburg, Handwörterbuch **13**, 123. Socin und Bernoulli. Vergl. Hagenbach, Rektoratsprogramm. Basel 1868. S. 60.

[5]) Journ. f. pr. Chem. **105**, 202—204; Liebig u. Kopp, Jahresber. 1867, 807.

[6]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 366.

gezeigt, dass die katalysierende Wirksamkeit auf H_2O_2 diesen Stoffen und dem Blute bei Anwesenheit auch verhältnismässig nur sehr kleiner Mengen Blausäure verloren geht, dass sich aber die Fermente von dieser Vergiftung nach einiger Zeit an der Luft erholen können und wieder katalytisch zu wirken anfangen. Wir werden im Verlaufe dieser Abhandlung zeigen können, dass die nach dem elektrischen Verfahren von Bredig[1]) dargestellten kolloidalen Platinlösungen in Bezug auf H_2O_2-Katalyse, deren Hemmung durch Erhitzen und Vergiften und sogar in Bezug auf die Erholung von der Blausäurevergiftung nach einiger Zeit sich den organischen Fermenten und dem Blute sehr ähnlich verhalten. Schönbein sagt in einer seiner vielen, leider stets nur qualitativen, aber ungemein interessanten Abhandlungen über diese Analogien wörtlich[2]):

„Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermutung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds das Urbild aller Gärungen sei und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im allgemeinen auf sämtliche katalytische Erscheinungen auszudehnen.“

Die Prüfung dieses Satzes war besonders nach der quantitativen Seite hin dadurch erschwert, dass man bisher das Platin nur als kompaktes Metall, Schwamm oder Mohr anwenden konnte, nicht aber in derselben dosierbaren und äusserst fein verteilbaren pseudohomogenen[3]) Form, wie die Fermente, nämlich als äusserst feine Emulsion oder kolloidale Lösung.

Kapitel III. Die kolloidalen Metallflüssigkeiten.

Kolloidale Metalllösungen sind schon lange bekannt[4]). Dieselben wurden aber bisher stets nur auf chemischem Wege durch Reduktion der betreffenden Metallsalze mit Ferrosalzen, Formaldehyd, Zucker,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. S. 953. Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 514.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 335.

[3]) Unter pseudohomogenen Flüssigkeiten verstehen wir alle filtrierbaren Suspensionen, Emulsionen, Hefeflüssigkeiten, Bakteriensuspensionen und kolloidalen Lösungen, welche sich nicht oder nur äusserst langsam absetzen. Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie (1. Aufl.) I. 527. Paternò, diese Zeitschr. **4**, 460.

[4]) Vergl. u. a. Carey Lea, Phil. Mag. (5) **31**, 238 u. 320; Barus u. Schneider, diese Zeitschr. **8**, 278; Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. (2) **59**, 489; Schottländer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, Ref. 499; Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 29. Unser Freund A. W. Schmidt hat übrigens auf chemischem Wege auch kolloidales Palladium und Platin beobachtet (mündliche Mitteilung). G. Bredig hat nach seiner Methode neuerdings auch das sehr unbeständige kolloidale Kadmium erhalten.

Stannosalzen etc. hergestellt und sind noch nie in einer Form erhalten worden, welche von diesen Ausgangsmaterialen völlig frei war. Auch fehlen unseres Wissens bisher Angaben über katalytische Wirkungen solcher Flüssigkeiten. Nach den Beobachtungen von Bredig wirken auch solche Flüssigkeiten heftig katalytisch auf H_2O_2, so z. B. kolloidales Argentum Credé in alkalischer Lösung.

Vor einiger Zeit hat nun aber der eine von uns eine elektrische Methode[1]) beschrieben, um direkt aus reinem destillierten Wasser und Metalldraht kolloidale metallhaltige Lösungen herzustellen. Es wurden so u. a. durch Kathodenzerstäubung im elektrischen Lichtbogen unter Wasser hergestellt die tiefdunkelgefärbten Pseudolösungen von *Ag*, *Au*, *Pd*, *Ir* und *Pt*. Alle diese Flüssigkeiten katalysieren H_2O_2 [2]) in alkalischer Lösung äusserst heftig, die Pseudolösung von Platin ist aber auch in saurer Lösung stark wirksam. Die Silberflüssigkeit dagegen verliert unter bestimmten noch in Untersuchung befindlichen Umständen, besonders in saurer[3]) Lösung und beim Verdünnen, sehr leicht ihre Wirksamkeit und gleicht also in dieser Beziehung auch manchen besonders labilen Fermentlösungen. Die Aktivität des Silbers lässt sich durch Alkalizusatz wieder herstellen. Gold und Palladium benehmen sich ähnlich wie das Silber. Über diese und andere Metalle soll später berichtet werden.

Kapitel IV. Vergleich der Wirkungen von kolloidaler Platinflüssigkeit mit denen von gewöhnlichem Platinmohr.

1. Wie schon erwähnt, ist die bereits von Bredig (l. c.) angegebene Aktivität der nach der elektrischen Methode erhaltenen reinen Platinlösung auf H_2O_2 ziemlich stabil und geht bei weitem nicht so rasch, resp. garnicht beim Ansäuern vollständig zu Grunde wie bei den anderen Metallen. Die tiefschwarzbraunen Platinflüssigkeiten, welche höchstens von der Konzentration 1 g-Atom *Pt* in 1300 Litern erhalten wurden, wirken also in dieser Beziehung genau so, wie Platinmohr und andere Formen des Metalles. Auch in anderer Beziehung sind die Reaktionen dieser Platinflüssigkeit dieselben, wie die des Platinmohrs z. B.:

2. Nach Schönbein[4]) wird schwefelsaurer Jodkaliumkleister in Gegenwart von Platinmohr durch Luftsauerstoff sofort gebläut, ebenso

[1]) Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 951; Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 514, 547.

[2]) Auch bläuen sie H_2O_2-haltige Guajaktinktur. Vergl. S. 262.

[3]) Daher rührt auch die nur unter bestimmten Bedingungen richtige Angabe des einen von uns (Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 953), dass die *Ag*-Flüssigkeit nicht auf H_2O_2 wirke.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **105**, 207, 208 Fussnote.

wie in Gegenwart von Leontodonauszügen. Dasselbe hat Bredig für seine Platinflüssigkeit beobachtet. Ebenso wirkt diese Flüssigkeit gerade wie nach Schönbein[1]) Platinmohr und organische Fermente bläuend auf wasserstoffsuperoxydhaltige Guajaktinktur und sogar auch ohne H_2O_2-Zusatz.

3. Eine verdünnte Ammoniaklösung wird nach Schönbein[2]) durch Permanganat in Gegenwart von Platinmohr viel schneller oxydiert, als ohne dasselbe. Die gleiche Wirkung zeigt die Bredigsche Platinflüssigkeit.

4. Nach Schönbein (l. c.) zerstört verdünnte Chlorsäure die damit vermischte Indigolösung nur äusserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Dieselbe Beschleunigung bewirkt unsere kolloidale Platinlösung.

5. Nach Schönbein[3]) wird die Bleichung von Indigo mit H_2O_2 durch Platinmohr sehr beschleunigt. Die gleiche Wirkung hat die kolloidale Platinlösung.

6. Nach Schönbein[4]) zerfallen unterchlorigsaure Salze durch Platinmohr zu Chloriden und Sauerstoff. Ebenso wurde in Chlorkalklösungen deutliche Gasentwickelung durch Zusatz von kolloidaler Platinflüssigkeit erhalten.

7. Nach Peters[5]) entwickelt eine Lösung von Chromchlorür bei Zusatz von Platin erheblich lebhafter Wasserstoffgas, die gleiche Wirkung wie das Metall hat die kolloidale Platinflüssigkeit.

8. Auf Anregung von Herrn Prof. Ostwald konstatierten wir schliesslich, dass Knallgas in Berührung mit der Platinflüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet, d. h. sich zu Wasser vereinigt, wie unter dem Einflusse von metallischem Platin. Die Erscheinung, welche von Herrn Cand. chem. Ernst näher studiert wird, geht mit auffallender Regelmässigkeit von statten und lässt Aufschlüsse über die chemische Dynamik des Knallgases bei gewöhnlicher Temperatur erwarten. M. Bodenstein[6]) hat ja bereits im Anschluss an ältere Versuche von van't Hoff[7]), V. Meyer[8]), Cohen[9]) u. a. gezeigt, dass die Gasreaktionen und speziell die des Knallgases deutlichen katalytischen Einflüssen unterworfen sind. Das Verschwinden des Knallgases

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 324, 325 ff.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **75**, 101 u. 102.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **78**, 90.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **98**, 80.

[5]) Diese Zeitschr. **26**, 217.

[6]) Diese Zeitschr. **29**, 689.

[7]) Études de dynamique chimique. S. 55.

[8]) Lieb. Ann. **264**, 85; **269**, 49. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2804.

[9]) Diese Zeitschr. **20**, 303; **25**, 490.

in Berührung mit der Bredigschen Platinflüssigkeit beruht nicht nur auf einer eventuell starken Löslichkeit der Einzelgase in derselben, denn Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas allein werden nur kaum merklich verschluckt, wie Herr Ernst ausdrücklich festgestellt hat. Es findet also wirkliche Verbindung zu Wasser statt.

Um eine Vorstellung von der Wirkungsgrösse der kolloidalen Platinlösung auf Knallgas zu geben, sei hier folgender Versuch von Herrn Ernst wiedergegeben:

Knallgaskatalyse bei gewöhnlicher Temperatur: 2·5 ccm der Bredigschen Platinflüssigkeit, welche insgesamt nur ungefähr 0·17 Milligramm Platin enthielten, wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit elektrolytisch dargestelltem Knallgas geschüttelt. Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Daten:

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	ccm verschwundenen Knallgases	Geschwindigkeit in $\frac{ccm}{Min.}$
10	17·8	1·78
20	35·8	1·80
30	54·8	1·90
40	72·4	1·76
50	90·2	1·78

Das Gefäss mit derselben Beschickung wurde (mit Unterbrechung während der Nacht) bei Zimmertemperatur zwei Wochen lang weitergeschüttelt und katalysierte während dieser Zeit ungefähr 10 Liter Knallgas. Nach Ablauf von 17 Schütteltagen wurde die Geschwindigkeit derselben Beschickung wieder gemessen und ergab:

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	ccm verschwundenen Knallgases	Geschwindigkeit in $\frac{ccm}{Min.}$
10	20·2	2·02
20	38·9	1·87
30	58·4	1·95
40	78·1	1·97
50	98·2	2·01

Die 0·17 Milligramm Platin in der Lösung hatten also nach einer Leistung von 10 Litern Knallgaskatalyse in 17 Tagen ihre Aktivität durchaus nicht vermindert.

Schon in seiner ersten Mitteilung[1]) hat Bredig angegeben, dass die Platinflüssigkeit, wie bekanntlich auch andere pseudohomogene

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. S. 953.

Flüssigkeiten, Kolloide und Suspensionen, durch Zusatz von Elektrolyten ihren Metallgehalt ausflocken lässt. Entsprechend der damit verbundenen Oberflächenverkleinerung oder sonstigen Zustandsänderung hat auch Herr Ernst einen erheblichen Rückgang der katalytischen Wirksamkeit bei geringen Elektrolytzusätzen konstatiert:

Tabelle 3.

Elektrolyt	Geschwindigkeit im $\frac{\text{ccm}}{\text{Min.}}$ bei ungefähr 18°	
	ohne Zusatz	mit Elektrolytzusatz
$NaOH$	1·55	0·80
$KMnO_4$	1·98	1·52
Na_2CO_3	1·75	1·37
K_2SO_4	1·95	1·35

Diese Wirkungsverminderung durch gewisse elektrolytische Zusätze erinnert deutlich an ähnliche Erscheinungen bei den organischen Fermenten[1]). Wir werden ähnliches ausführlicher bei der H_2O_2-Katalyse sehen.

Schon Faraday[2]) hat konstatiert, dass die katalytische Wirksamkeit von gewöhnlichem Platin auf Knallgas durch eine geringe Beimengung von H_2S ganz erheblich vermindert, ja vernichtet wird. Herr Ernst hat auf unsere Veranlassung dieselbe hemmende Wirkung einer geringen H_2S-Menge auch für die Katalyse der kolloidalen Platinflüssigkeit auf Knallgas bestätigt. Bei Zusatz von 0·8 Volumproz. H_2S zum Knallgas sank die Geschwindigkeit der Wasserbildung bei gewöhnlicher Temperatur von 1·94 auf 0·10, indem gleichzeitig das Platin ausflockte. Auch Berührung mit Quecksilber schädigt die katalytische Aktivität der Platinflüssigkeit ganz erheblich. Wir werden auf die gleichen Erscheinungen bei der H_2O_2-Katalyse durch Platin und durch organische Fermente noch zurückkommen.

Wie wir sehen, besitzen wir in der elektrisch hergestellten Platinflüssigkeit ein dosierbares anorganisches Präparat mit den fermentativen Eigenschaften des Platinmohrs. Besonders die gleiche Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd berechtigt uns, die Bredigsche Platinflüssigkeit als eine anorganische Fermentlösung zu bezeichnen. Wir werden sehen, dass diese Analogie zu den organischen Fermenten eine sehr weitgehende ist, jedoch mit dem vielleicht nur zufälligen und graduellen Unterschiede, dass wir bisher noch keine Grenzzustände und Maximaltemperaturen

[1]) Vergl. Neumeister, Lehrbuch der physiol. Chemie (2. Aufl.) S. 99, 104. Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 357. Krawkow, diese Zeitschr. **4**, 484. Ladenburg, Handwörterbuch **4**, 118, 120, 104, 107, 113.

[2]) Pogg. Ann. **33**. Ostwalds Klassiker **87**, 30.

für die katalytische Wirkung unserer Platinflüssigkeit gefunden haben, wie sie bei den organischen Fermenten bekannt sind. Im übrigen verweisen wir bezüglich der Fermente und ihrer schwierigen, noch wenig entwickelten Kinetik auf die vortrefflichen Lehrbücher von Duclaux[1]) und von Neumeister[2]), auf die Artikel: Fermente in Ladenburgs und in Fehlings Handwörterbuch, sowie auf die schönen Originalarbeiten von Tammann[3]), O'Sullivan und Tompson[4]), John Jacobson[5]), Medwedew[6]) u. a.

Eine wesentliche und charakteristische Eigenschaft besonders ist der Bredigschen Platinflüssigkeit mit den organischen Fermenten gemeinsam, nämlich ihr **kolloidaler** Zustand. Auch die organischen Fermente sind durchgehends Kolloide. Alle Umstände also, welche den kolloïdalen Zustand zu beeinflussen vermögen, wie Vorgeschichte[7]), Temperatur, Elektrolytzusatz, Alter der Lösung, die Veränderung ihrer ungeheuren Oberflächenentwickelung, Absorption fremder Stoffe etc., sind beim Studium der katalytischen Eigenschaften sowohl für organische Fermente, wie für das Platinferment zu berücksichtigen. Als uns daher unser verehrter Lehrer Prof. W. Ostwald vorschlug, die katalytischen Eigenschaften dieser kolloidalen Platinflüssigkeit näher zu studieren, waren vorläufig solche Reaktionen ausgeschlossen, welche mit Elektrolyten geschahen, da diese das Platin bald gefällt hätten[8]). Wir wählten daher die allgemeinste Fermentreaktion, die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, welches nahezu Nichtleiter ist, und dessen Reaktionsprodukte, Wasser und Sauerstoff, wahrscheinlich den geringsten lähmenden Einfluss auf das Platin ausüben dürften. Die Erfahrung hat uns diese Vermutung nur bestätigt, und es ist uns gelungen, unter bestimmten Umständen für die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxydes, also für das „Urbild aller Gärungen" nach Schönbeins Worten, die namentlich von Wilhelmy, Guldberg und Waage, van't Hoff, Ostwald u. a. angebahnten Methoden der chemischen Kinetik anzuwenden.

---

[1]) Traité de Microbiologie II. Paris 1899.

[2]) Lehrbuch der physiol. Chemie (2. Aufl.).

[3]) Diese Zeitschr. **3,** 25; **18,** 426. Zeitschr. f. physiol. Chemie **16,** 271.

[4]) Journ. chem. Soc. Trans. **57,** 834.

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **16,** 340.

[6]) Pflügers Archiv f. Physiol. **74,** 193.

[7]) Vergl. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13,** 233; **18,** 14; diese Zeitschr. **23,** 169. Ostwald, Wiss. Grundl. der anal. Chemie (2. Aufl.), S. 24—26.

[8]) Doch dürften auch solche Reaktionen nach Zusatz von Gelatinespuren der Messung zugänglich werden, da Gelatine nach Bredig die Fällung des Platins durch Elektrolyte verhindert.

B. Die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds.

Kapitel I.

Geschichtliches zur chemischen Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds.

Über die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxydes liegen im Anschluss an die älteren klassischen Beobachtungen von Thénard[1]) bereits einige Versuche zur Aufklärung vor, die aber nur als vorläufige und nicht abschliessende zu bezeichnen sind. So hat bereits Tammann[2]) erklärt, dass die Geschwindigkeitszunahme des Zerfalls von H_2O_2 bei Zusatz von Alkalien nicht von der Menge der zugefügten Base, noch von deren Natur allein abhängt, sondern von der Menge und Art gleichzeitig als Verunreinigung anwesenden Eisen- oder Manganoxyds und von der besonderen Beschaffenheit der mit der Lösung sich in Berührung befindenden Glaswand. Auch gewisse Salze, besonders $FeCl_3$, katalysieren heftig. Wir können diese Angaben Tammanns (ausser für Eisenoxyd) bestätigen.

Auch W. Spring[3]) hat eine Reihe interessanter Versuche und Ideen über die H_2O_2-Zersetzung durch Platinoberflächen und durch verschiedene Elektrolyte veröffentlicht, auf die wir noch zurückkommen werden. Auch er hat den Einfluss der Glaswände, Luftblasen, hydrolytisch abgespaltener Metalloxyde, von Elektrolytzusätzen etc. festgestellt.

Kapitel II.

Darstellung der elektrolytfreien Wasserstoffsuperoxydlösung.

Da wir die katalytische Wirkung der Bredigschen Platinflüssigkeit messen wollten, und aus dieser das Platin durch elektrolytische Zusätze, besonders durch Säuren, ausgefällt wird, so war es nötig, eine Methode zur Darstellung von elektrolytfreier Wasserstoffsuperoxydlösung zu finden. Auch die Ergebnisse von Jacobson über die katalytische Wirkung der organischen Fermente scheinen uns nicht immer ganz einwandfrei, da dieser Forscher nur rohes ungereinigtes H_2O_2 angewandt hat. Wir haben eine möglichst reine, wenig leitende verdünnte H_2O_2-Lösung nach folgenden Methoden erhalten:

Erste Methode.

Rohes Wasserstoffsuperoxyd wurde mit soviel Barytwasser versetzt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure ausgefällt wurden, und dass

---

[1]) Näheres über H_2O_2 siehe Ladenburg, Handwörterbuch **13**, 112—124.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 441

[3]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 32 (1895).

sich nur ein schwacher Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat bildete. Die filtrierte Lösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Barythydrat versetzt. Das sich ausscheidende Baryumsuperoxydhydrat wurde abfiltriert, ausgewaschen und noch feucht in verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 5 Wasser) eingetragen[1]) bis zur alkalischen Reaktion, dann wurde mit Schwefelsäure wieder schwach sauer gemacht und die klar filtrierte Lösung bei einem Druck von 50—100 mm Quecksilber aus dem siedenden Wasserbad abdestilliert[2]).

Nach dieser Methode wurden die H_2O_2-Präparate 1—3 der später angegebenen Versuche hergestellt. Während die rohe H_2O_2-Lösung die spezifische[3]) Leitfähigkeit 397×10^{-5} besass, zeigten unsere gereinigten Präparate nur noch die spezifische Leitfähigkeit von 3×10^{-5}.

Zweite Methode.

Rohes Wasserstoffsuperoxyd wurde bei einem Druck von 50—100 mm Quecksilber bis auf einen kleinen Rest aus dem Wasserbad abdestilliert. Das Destillat wurde zur Bindung vorhandener flüchtiger Säuren (HCl etc.) mit Barytwasser alkalisch gemacht, und dann wurde reines Kohlendioxyd, welches aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure entwickelt wurde, im Überschuss eingeleitet. Die klar filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Es ist empfehlenswert, durch eine bis nahe auf den Boden des Kolbens reichende Kapillare einen schwachen Luftstrom eintreten zu lassen. Nachdem ungefähr ein Viertel der Flüssigkeit abdestilliert war, wurde vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat abfiltriert und nunmehr die klare Lösung unter vermindertem Druck aus dem Wasserbad weiter abdestilliert. Das erste Viertel des Destillats wurde nicht verwendet.

Nach dieser Methode sind die H_2O_2-Präparate 4—9 dieser Arbeit hergestellt worden. Ihre elektrische Leitfähigkeit schwankte zwischen $1{\cdot}5 \times 10^{-5}$ bis $3{\cdot}7 \times 10^{-5}$. Die so erhaltenen Lösungen waren ziemlich lange haltbar.

Kapitel III. Herstellung der Platinflüssigkeit.

Um nach der von Bredig angegebenen Methode kolloidale Platinlösung zu erhalten, füllt man eine Krystallisierschale von 100—150 ccm Inhalt mit gut gereinigtem CO_2-freien, destillierten Wasser (sogenanntem

[1]) Julius Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 73.

[2]) Wolffenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3307. Spring, Zeitschr. für anorg. Chemie 8, 427.

[3]) Einheiten nach Ostwald, Hand- und Hilfsbuch.

Leitfähigkeitswasser, vergl. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch) von der elektrischen spezifischen Leitfähigkeit von ca. 2×10^{-6}. Die Schale wird von aussen durch gestossenes Eis gekühlt. Man bildet nun in der Schale unterhalb des Wasserspiegels zwischen Platindrähten von 1 mm Durchmesser einen möglichst ruhigen elektrischen Lichtbogen bei ungefähr 8—12 Amp. und 30—40 Volt. Es scheint vorteilhaft, einen Überschuss an Primärspannung, also eine Stromquelle von etwa 110 Volt zur Verfügung zu haben. Durch die Zerstäubung der Kathode im Lichtbogen wird das umgebende Wasser bald tief braunschwarz gefärbt. Man vermeide die Erwärmung oder Verunreinigung desselben. Ist die Färbung so dunkel geworden, dass die Elektroden im Lichtbogen nur noch schwer erkennbar sind, so wird der Versuch unterbrochen und die Platinflüssigkeit durch ein Faltenfilter von den zahlreichen gröberen Platinpartikeln abfiltriert. Man vermeide es, ein und dasselbe Filter zu lange zu benutzen, da es sich bald durch Adsorption des Platins verstopft und dann nur noch reines Wasser durchlässt. Die so erhaltenen in der Durchsicht völlig klaren, tief braunschwarzen Filtrate sind monatelang haltbar, doch ist es ratsam, sie von Zeit zu Zeit zu filtrieren, da sich doch zuweilen Flocken (mit Pilzkolonien) absetzen. Frisch filtriert lassen sie selbst unter den besten Mikroskopen keine heterogenen Teilchen erkennen. Dieselben sind also sicher kleiner als die Lichtwellenlängen. Ihre heterogene Struktur verraten diese Flüssigkeiten aber durch die polarisierte Fluorescenz, welche sie nach Art aller fein getrübten Medien[1]) zeigen.

Kapitel IV. Die Gehaltsbestimmung[2]) der Platinflüssigkeit.

Die Analyse der Platinflüssigkeit geschah in der Weise, dass 50 bis 200 ccm derselben mit ungefähr 10 ccm konzentrierter reiner Salzsäure versetzt wurden. Durch die bekannte fällende Wirkung der Elektrolyte und besonders starker Säuren auf die Kolloide und Suspensionen war das Platin beim Stehen über Nacht ausgefallen, so dass es abfil-

[1]) Vergl. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 954. Linder u. Picton, Journ. of chem. Soc. Trans. **61**, 137 u. 148; **67**, 63.

[2]) Nachtrag. Es hat sich nachträglich herausgestellt, dass diese Methode zur Bestimmung des sehr geringen Platingehaltes (0·01—0·02 % Platin) Fehler enthalten kann wegen Auflösung von merklichen Platinspuren in der Säure. Unsere absoluten Konzentrationsangaben für Platin können daher bis zu 30 % zu klein sein, doch ändert dieser Umstand durchaus nichts an unseren Resultaten, auch nicht an den gefundenen quantitativen Beziehungen, da wir immer Nullversuche und relative Messungen bei bekannten Verdünnungen stets mit denselben Originalflüssigkeiten ausgeführt haben.

triert, geglüht und gewogen werden konnte. Wir erhielten so folgende Konzentrationen für die in dieser Arbeit verwendeten Platinflüssigkeiten:

Tabelle 4.

Nr. des Präparates	Zahl der Liter, in welchen 1 g-Atom *Pt* enthalten ist	Datum der Herstellung
1	2600	17. Mai 1899
2	4200	19. Juni
3	3600	20. Juni
4	1300	26. Juni
4a	1600	7. Juli
5	2500	17. Juli
6	2500	24. Juli
7	2000	2. September
8	2200	13. September
9	2000	22. September

Da diese Flüssigkeiten meist zur Messung viel zu schnelle Reaktion ergaben, so wurden sie vor unseren Versuchen auf die später in den Tabellen in g-Atom *Pt* pro Liter angegebenen Konzentrationen mit Leitfähigkeitswasser und den anderen Komponenten des Reaktionsgemisches in bestimmten Verhältnissen verdünnt.

Kapitel V. Das Wasser.

Das zum Verdünnen der Lösungen gebrauchte Wasser musste in vielen Fällen das obenerwähnte CO_2-freie „Leitfähigkeitswasser“ sein, um elektrolytische und andere Verunreinigungen des Platins zu vermeiden. Es wurde daher stets angewandt.

Kapitel VI. Die Methode der Geschwindigkeitsmessung bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden alle bei 25·00° im Ostwaldschen Thermostaten ausgeführt, mit Ausnahme der Versuche zur Bestimmung des Temperaturkoëffizienten und des Lichteinflusses, wo wir besondere Angaben machen werden.

Zum Versuche wurden zu bekannten Zeiten zumeist 10 ccm der verdünnten, bei 25·00° vorgewärmten Platinflüssigkeiten mit 20 ccm der verdünnten, vorgewärmten Wasserstoffsuperoxydlösungen (zumeist $^1/_{30}$ H_2O_2 im Liter) und mit eventuellen Zusätzen mit Hilfe von Pipetten in kleinen gut gereinigten Erlenmeyerschen Kölbchen vermischt und in gemessenen Zeitintervallen je 2 ccm mittels Pipette als Probe herausgenommen und mit verdünntem Permanganat (0·00150 $KMnO_4$ im Liter) titriert. Es entsprechen sich dann 2 $KMnO_4$ und 5 H_2O_2. (Diese Titra-

tionsmethode ist der von Jacobson angewandten Volummessung des entwickelten Sauerstoffgases wegen der stets zu befürchtenden Übersättigung sicherlich vorzuziehen.) Es empfiehlt sich, der vorher (!) stark angesäuerten H_2O_2-Probe beim Titrieren von vornherein etwas Mangansulfat zuzufügen, da dieses die Reaktion zwischen dem Permanganat und dem Wasserstoffsuperoxyd merklich beschleunigt und daher die Titration schneller und schärfer macht.

Kapitel VII. Die Grössenordnung der katalytischen Wirkung anorganischer Fermente.

Um zunächst einen Begriff von der Grössenordnung zu erhalten, welche der katalytischen Wirkung anorganischer Fermente, wie Pt, Co_2O_3, MnO_2, CuO_2, PbO_2 und Fe_2O_3 (resp FeO_3?) zukommt, haben wir Messungen über die Frage angestellt, bei welchen Verdünnungen diese Stoffe noch merklich die freiwillige Zersetzung des H_2O_2 beschleunigen. Da sich bekanntlich ihre katalytische Wirkung meist besonders stark in alkalischer Lösung zeigt, so haben wir auch die Salze der obigen Metalle und unsere Pt-Flüssigkeit in einem Alkaliüberschuss angewandt. Vergl. Tabelle 5, 6 und 6a. Die benutzte Natronlauge war aus Leitfähigkeitswasser und Natriummetall im Wasserstoffstrome hergestellt worden.

In allen folgenden Tabellen sind als Überschrift die angewandten anfänglichen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds und der Zusätze in g-Molen pro Liter des Reaktionsgemisches, sowie die eventuelle Nummer des Präparates von Pt und H_2O_2 angegeben, ebenso in der Kolumne t die Reaktionszeiten in Minuten von der ersten Titration an gerechnet, die gewöhnlich genau eine Minute nach erfolgter Mischung geschah. In den anderen Kolumnen stehen direkt die Kubikcentimeter Permanganatlösung (0·0015 $KMnO_4$ pro Liter), welche von den 2 ccm Reaktionsgemisch zur angegebenen Zeit noch verbraucht wurden. Diese sind also der jeweilig noch vorhandenen Konzentration des H_2O_2 im Reaktionsgemisch proportional. Mehrere Versuchsreihen unter gleichen Bedingungen, aber in verschiedenen Gefässen sind durch die Überschriften 1, 2 etc. unterschieden.

Wir geben absichtlich keine Mittelwerte, sondern die einzelnen Messungsdaten, um jedem Leser einen unbefangenen Einblick in die vorhandenen Regelmässigkeiten und eventuellen Unregelmässigkeiten zu geben. Letztere sind, wie man sehen wird, bei unseren Versuchen meist viel kleiner, als bei unseren Vorgängern[1]).

[1]) Vergl. z. B. Tammann, diese Zeitschr. 4, 442.

a. Platinflüssigkeit.

Tabelle 5.

Grössenordnung der Katalyse durch Platinflüssigkeit ohne Zusatz.

Protokoll Nr. 10. Platin Nr. 3. 23 Tage alt.

$^1/_{50}\, H_2O_2$. Kein $NaOH$-Zusatz.

t	$+\frac{1}{\infty}\,Pt$	$+\,^1/_{70000}\,Pt$	$+\,^1/_{700000}\,Pt$	$+\,^1/_{7000000}\,Pt$	$+\,^1/_{70000000}\,Pt$
0	**20·8**	20·3	20·8	20·6	**20·7**
20		14·5	20·2		
150	**20·4**	2·3	17·6	20·4	**20·7**
1210		0·8	15·0		
1300	**20·3**	0·1	1·7	15·4	**19·9**
2700	**19·7**	0	0·6	17·3	**17·7**
5640	**14·7**			1·3	**12·3**

Protokoll Nr. 14. Platin Nr. 1. 29 Tage alt.

$^1/_{56}\, H_2O_2$. Kein $NaOH$-Zusatz.

t	$+\frac{1}{\infty}\,Pt$	$+\,^1/_{70000}\,Pt$	$+\,^1/_{700000}\,Pt$	$+\,^1/_{7000000}\,Pt$	$+\,^1/_{70000000}\,Pt$
0	**18·7**	17·8	18·4	**18·4**	18·4
970	**18·7**	0·2	9·1	**17·7**	18·4
3740	**18·7**		3·5	**16·7**	18·6

Protokoll Nr. 21. Platin Nr. 4a. 4 Tage alt.

$^1/_{58}\, H_2O_2$. Kein $NaOH$-Zusatz.

t	$+\frac{1}{\infty}\,Pt$	$+\,^1/_{2670000}\,Pt$
0	**17·5**	**17·7**
40	**17·0**	**17·5**
960	**17·0**	**16·4**
3700	**14·5**	**10·0**

Tabelle 6.

Grössenordnung der Katalyse durch Platinflüssigkeit mit Alkalizusatz.

Protokoll Nr. 65. Platin Nr. 6. 23 Tage alt.

$^1/_{47}\, H_2O_2 + {}^1/_{32}\, NaOH$.

t	$+\frac{1}{\infty}\,Pt$	$+\,^1/_{800000}\,Pt$		$+\,^1/_{8000000}\,Pt$		$+\,^1/_{80000000}\,Pt$	
		1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	**22·1**	21·2	21·2	**22·0**	**22·0**	22·2	22·2
30	**19·8**	10·4	10·0	**19·2**	**19·4**	21·2	21·6
60	**18·5**	4·2	3·9	**16·5**	**16·7**	20·1	20·6
90	**17·3**	1·9	1·3	**14·4**	**14·6**	19·1	19·8
250	**13·9**	0	0	**5·9**	**6·1**	13·4	15·3
360	**11·3**			**3·3**	**3·3**	10·3	12·7

Protokoll Nr. 65. Platin Nr. 6. 23 Tage alt.
$^1/_{50}\, H_2O_2 + {}^1/_{200}\, Na_2CO_3$.

t	$+\frac{1}{\infty} Pt$		$+ {}^1/_{300000}\, Pt$		$+ {}^1/_{3000000}\, Pt$		$+ {}^1/_{30000000}\, Pt$	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	**20·8**	**20·6**	14·8	15·1	**19·9**	**19·9**	20·5	20·4
30	**19·6**	**20·0**	5·8	6·7	**17·4**	**17·8**	19·7	19·6
75	**18·7**	**18·7**	1·6	1·8	**14·6**	**15·2**	18·5	18·3
135	**17·3**	**17·7**	0	0	**11·4**	**12·3**	17·2	16·9
300	**13·8**	**15·0**			**4·8**	**6·8**	14·2	13·7

Diese Zahlen veranschaulichen recht deutlich die ungeheuere katalytische Wirksamkeit sehr kleiner Platinmengen auf viel grössere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. So wirkt ein g-Atom Platin nach Tabelle 5 noch in einer Verdünnung von ungefähr 70 Millionen Litern deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge von H_2O_2. Ein Kubikcentimeter unserer obigen Reaktionsgemische, die noch merkliche Katalyse zeigten, enthielt also $^1/_{10000}$ bis $^1/_{300000}$ Milligramm Platin. Natürlich sind diese Zahlen nur Angaben der Grössenordnung, welche um mehr als eine Dezimale schwanken können, namentlich bei Variation der Zusätze und der Platinpräparate. Häufig aber zeigt sich besonders die Erscheinung, dass die Parallelversuche um so stärker voneinander abweichen, je geringer die Menge des Platins, und je langsamer daher die Reaktion ist. Offenbar gewinnen dann alle die zufälligen und schwankenden katalytischen Einflüsse der Glaswand, der Wasserverunreinigungen etc. die Oberhand, die bei grösseren Platinmengen gegen die Wirkung dieser zurücktreten (vergl. S. 282). Wir haben diese unregelmässigen Abweichungen der Parallelversuche untereinander bei zu langsamer Reaktion öfters beobachtet und führen sie auf diesen Grund zurück.

Man hätte erwarten können, dass die maximale Verdünnung, bei welcher das Platin noch katalysiert, in alkalischer Lösung viel grösser sein würde, als in reinem Wasser. Dies ist aber, wie wir sehen (vergl. Tabelle 5 und 6), bei den obigen Alkalimengen nicht der Fall. Vielmehr wirkt ein zu grosses Verhältnis zwischen Elektrolyt und Platin häufig hemmend. Schon Jacobson[1]) hat gezeigt, dass kleine Alkalimengen auch die Wirkung der physiologischen Fermente auf H_2O_2 steigern, grosse Mengen aber diese Wirkung vernichten. Wir werden Ähnliches für die Platinkatalyse des H_2O_2 im Kapitel IX und X sehen.

Die im folgenden (Tab. 6a) untersuchten, ebenfalls katalytisch wirkenden Metalloxyde (resp. Superoxyde) wurden in der Weise angewandt (resp. erzeugt), dass man die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen ihrer

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 350.

Salze (meist der Sulfate) mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer, resp. saurer Lösung zusammenbrachte:

b. Wirkungsgrösse der Metalloxyde und Superoxyde in alkalischer Lösung von H_2O_2.

In den sehr verdünnten Lösungen waren die alkalischen Flüssigkeiten gefärbt (wohl von kolloidalem Superoxyd), ohne dass während der Reaktion sofort ein deutlicher Niederschlag auftrat. Indessen war mit dem Nikol die Heterogenität wie bei den meisten Kolloiden optisch bemerkbar [1]).

Tabelle 6a.

Grössenordnung der Katalyse durch Metalloxyde in alkalischer H_2O_2-Lösung.

α) Mangansuperoxyd. Protokoll Nr. 66.

$^1/_{45}$ H_2O_2 Nr. 7 + $^1/_{32}$ $NaOH$.

t	$+\frac{1}{\infty}$ $MnSO_4$		$+ ^1/_{10000}$ $MnSO_4$		$+ ^1/_{100000}$ $MnSO_4$		$+ ^1/_{1000000}$ $MnSO_4$		$+ ^1/_{10000000}$ $MnSO_4$	
	1.	2.	1	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	**22·3**	**22·2**	21·7	21·1	22·4	22·4	22·3	22·5	**22·3**	**22·6**
20	**21·5**	**21·2**	12·1	11·4	18·7	19·3	20·9	20·9	**20·9**	**20·6**
50	**20·6**	**20·2**	2·5	1·7	15·5	16·0	19·0	19·5	**19·7**	**19·6**
110	**19·5**	**19·1**			11·4	11·9	16·9	17·5	**18·4**	**18·4**
270	**16·0**	**15·1**			1·8	2·0	11·2	11·6	**14·4**	**14·5**

β) Kobaltsuperoxyd. Protokoll Nr. 93.

$^1/_{44}$ H_2O_2 Nr. 9 + $^1/_{6\cdot4}$ $NaOH$.

t	$+\frac{1}{\infty}$ $CoSO_4$		$+ ^1/_{10000}$ $CoSO_4$		$+ ^1/_{100000}$ $CoSO_4$		$+ ^1/_{1000000}$ $CoSO_4$	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	**23·0**	**22·9**	16·0	17·5	20·0	22·1	**22·5**	**22·5**
15	**21·5**	**22·2**	0	0	14·15	14·5	**20·9**	**21·0**
30	**20·6**	**22·0**			9·8	10·1	**19·4**	**19·7**
60	**19·4**	**21·7**			4·2	4·6	**16·3**	**17·2**
120	**17·6**	**20·8**					**12·2**	**14·1**
240	**10·8**	**19·4**					**7·1**	**7·2**

γ) Kupfersuperoxyd. Protokoll Nr. 91.

$^1/_{48}$ H_2O_2 Nr. 9 + $^1/_{6\cdot4}$ $NaOH$.

$+\frac{1}{\infty}$ $CuSO_4$			$+ ^1/_{100000}$ $CuSO_4$			$+ ^1/_{200000}$ $CuSO_4$			$+ ^1/_{1000000}$ $CuSO_4$		
t	1.	2.	t	1.	2.	t	1.	2.	t	1.	2.
0	**19·9**	**20·2**	0	19·9	20·8	0	21·1	21·2	0	**21·0**	**21·0**
20	**17·8**	**19·0**	4	2·2	5·6	5	20·2	19·7	15	**17·2**	**18·9**
60	**11·8**	**12·1**	20	0	0	15	18·0	17·2	60	**7·3**	**9·1**
95	**5·6**	**6·1**				30	14·9	12·2			

[1]) Vergl. Linder u. Picton, Bredig, loc. cit.

δ) Bleisuperoxyd. Protokoll Nr. 69[1]).

$^1/_{48}\ H_2O_2$ Nr. 7 + $^1/_{32}\ NaOH$.

$+\frac{1}{\infty}\ PbNO_3$			$+\ ^1/_{10000}\ PbNO_3$			$+\ ^1/_{100000}\ PbNO_3$			$+\ ^1/_{1000000}\ PbNO_3$		
t	1.	2.	t	1.	2.	t	1.	2.	t	1.	2.
0	**21·9**	**21·9**	0	19·2	18·0	0	**20·7**	**20·5**	0	21·9	21·9
35	**20·8**	**20·8**	5	14·9	14·2	35	**16·2**	**16·1**	35	20·9	20·9
85	**18·9**	**18·8**	10	11·7	11·2	85	**13·2**	**13·5**	85	19·1	19·1
240	**15·0**	**14·2**	15	9·6	9·15	240	**10·4**	**10·2**	240	15·5	15·3
360	**12·7**	**11·1**	20	8·1	7·7	360	**8·7**	**8·3**	360	12·8	12·4
			30	6·4	6·0						

ε) Eisenoxyd. Protokoll Nr. 67.

$^1/_{46}\ H_2O_2$ Nr 7 + $^1/_{32}\ NaOH$.

t	$+\frac{1}{\infty}\ FeSO_4$		$+\ ^1/_{10000}\ FeSO_4$		$+\ ^1/_{100000}\ FeSO_4$		$+\ ^1/_{1000000}\ FeSO_4$		$+\ ^1/_{10000000}\ FeSO_4$	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	**21·3**	**21·1**	**22·2**	**22·3**	21·8	21·7	22·1	21·8	22·7	22·0
30	**19·2**	**19·3**	**20·5**	**20·0**	21·2	20·9	20·5	20·0	21·1	19·9
60	**18·0**	**18·3**	**19·3**	**18·6**	20·4	20·2	19·4	19·0	19·7	18·2
120	**16·4**	**16·4**	**17·2**	**16·5**	19·3	19·0	18·0	17·3	17·3	16·0
180	**14·8**	**14·9**	**15·9**	**14·7**	18·3	18·2	17·3	15·8	15·6	13·8

Aus der vorstehenden Tabelle 6a entnehmen wir, dass in alkalischer Lösung katalytisch als Superoxyde noch wirksam sind:

Mn noch in einer Verdünnung von 10000000 Litern
Co " " " " " 1000000 "
Cu " " " " " 1000000 "
Pb " " " " " 100000 " .

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Maximalwerte der Verdünnung sich mit der Menge des Alkaliüberschusses schnell ändern, doch sollen obige Zahlen nur zur Orientierung dienen. Ganz auffallend und gegen den bisherigen allgemeinen Glauben ist die Thatsache, dass Spuren von Eisenoxyd bei starkem Alkaliüberschuss kaum merklich katalytisch wirken.

Wenn also Tammann die Unregelmässigkeiten, die er bei der Zersetzung des H_2O_2 in alkalischer Lösung[2]) gefunden hat, den das Alkali verunreinigenden Spuren von **Eisen**oxyd zuschreibt, so können wir ihm hierin nicht beipflichten, wohl aber in Bezug auf den **Mangan**gehalt der Alkalien oder der Gefässe. Wir werden aber später (S. 280) sehen, dass das Eisenoxyd unter anderen Umständen stark katalytisch zu wir-

[1]) Hier wurde nicht Sulfat, sondern Nitrat zur Einführung des Metalls benutzt.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 442.

ken vermag, wie schon lange bekannt ist und auch vor einigen Jahren Spring (l. c.) in einigen interessanten Versuchen bestätigt hat. Doch schicken wir voraus, dass im Gegensatz zur üblichen Annahme auch das kolloidale Eisenoxyd nach unseren Versuchen nicht sonderlich katalytisch wirkt.

c. Wirkungsgrösse der Metalloxyde in saurer Lösung auf H_2O_2.

Die obigen Metallsalze wurden auch auf ihre Wirkung in saurer Lösung untersucht. Als Säureüberschuss kam $^1/_{2000}$ H_2SO_4 (mol.) und beim Blei $^1/_{1000}$ CH_3CO_2H zur Anwendung. Um von den Verunreinigungen der Schwefelsäure unabhängig zu werden, haben wir auch mit dieser allein bei denselben Konzentrationen, wie in den anderen Versuchen, einen Nullversuch ohne Metallsalzzusatz gemacht, der während der Beobachtungszeit überhaupt keine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erkennen liess. Unsere Resultate enthalten die Tabellen 6b und 6c.

Tabelle 6b.

Grössenordnung der Katalyse durch Metalloxyde in saurer H_2O_2-Lösung.

Protokoll Nr. 92. Überall ungefähr $^1/_{44}$ H_2O_2 Nr. 9.

t	$+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4	$+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4 $+ ^1/_{100}$ $CoSO_4$		$+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4 $+ ^1/_{100}$ $CuSO_4$		$+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4 $+ ^1/_{100}$ $MnSO_4$		$+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4 $+ ^1/_{100}$ $NiSO_4$		$+ ^1/_{1000}$ CH_3COOH $+ ^1/_{100}$ $PbNO_3$	
	1.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
0	21·3	23·2	23·3	22·7	22·8	23·4	23·5	23·7	23·7	23·7	23·7
30	21·3	22·2	22·1	21·5	21·9	23·2	23·3	23·4	23·5	23·7	23·7
90		19·3	19·3	19·1	20·5	23·0	23·1	23·2	23·35	23·65	23·7
180	21·3	14·7	14·5	14·8	18·0	22·6	22·7	22·7	23·1	23·7	23·7

Wie schon lange bekannt ist, und wie die Tabelle 6b zeigt, wirken die obigen Metallsalze trotz der von uns benutzten viel grösseren Mengen in saurer Lösung jedenfalls unvergleichlich langsamer zersetzend, als wie in alkalischer H_2O_2-Lösung[1]). Am schnellsten wirken in saurer Lösung Kobalt und Kupfer[2]), viel langsamer bereits Mangan und Nickel, gänzlich ohne Wirkung erscheint unter den angewandten Bedingungen das Blei. Jedenfalls ist die Wirkung aller Salze von der überschüssigen Säuremenge abhängig, wie sich besonders beim Eisen in Tabelle 6c gezeigt hat, das übrigens in saurer Lösung viel wirksamer erscheint,

[1]) Hierauf beruht offenbar die bekannte schützende Wirkung eines Säurezusatzes zu Wasserstoffsuperoxydpräparaten, besonders in manganhaltigen Gläsern.

[2]) Vergl. Price, diese Zeitschr. **27**, 498.

als Kobalt, Kupfer und die anderen Metalle der Tabelle 6b. In schwach saurer Mischung ist also Eisenoxyd das wirksamste, in alkalischer Mischung das unwirksamste der hier untersuchten Oxyde.

Tabelle 6c.

Protokoll Nr. 92.

$^1/_{70}$ H_2O_2 Nr. 9.			$^1/_{50}$ H_2O_2 Nr. 9		
t	$+ ^1/_{100}$ $FeSO_4$ $+ ^1/_{2000}$ H_2SO_4		t	$+ ^1/_{100}$ $FeSO_4$ $+ ^1/_{20}$ H_2SO_4	
	1.	2.		1.	2.
0	14·4	12·9	0	20·0	20·0
30	3·7	3·0	5	19·6	19·7
90	1·0	0·8	30	18·2	18·5
	Gelber Niederschlag gebildet		180	10·7	12·2
				Kein Niederschlag, aber Gelbfärbung	

Wir sehen in Tabelle 6c ferner, dass das Eisenoxyd um so schneller zersetzend wirkt, je kleiner der angewandte Säureüberschuss ist. Dies stände mit Springs Annahme, dass das hydrolytisch abgespaltene Eisenoxydhydrat der wirksame Katalysator sei, in Einklang, auch können wir seine Angabe bestätigen, dass durch H_2O_2-Zusatz die Farbe von Eisenoxydlösungen brauner wird. Um aber die Hypothese von Spring[1]), dass das kolloidale Eisenhydroxyd der wirksame Bestandteil sei, zu prüfen, haben wir nun auch eine Lösung des käuflichen kolloidalen Eisenhydroxyds (chlorhaltig) mit einer gleich konzentrierten Eisensulfatlösung und mit gleichen Mengen suspendierten frisch gefällten Eisenhydroxyds in Bezug auf ihre H_2O_2-Katalyse verglichen. Vergl. die Tabelle 6d.

Tabelle 6d.

Protokoll Nr. 67. H_2O_2 Nr. 7.

Stets $^1/_{100}$ Fe pro Liter.

t	als Ferrosulfat zugesetzt		t	als kolloidales Eisenoxydhydrat zugesetzt		t	als Eisenoxydhydrat zugesetzt	
	1.	2.		1.	2.		1.	2.
0	12·5	13·8	0	22·4	22·0	0	19·4	19·0
10	9·6	11·0	60	21·8	21·5	60	17·5	17·3
25	7·0	7·8	250	20·5	20·1	250	14·0	14·0
60	3·5	4·0	720	19·9	19·3	720	11·9	12·1
120	1·9	1·8	1380	16·4	16·4	1380	6·2	4·5
	Gelber Niederschlag gebildet							

[1]) Loc. cit. S. 48.

Wir sehen also aus Tabelle 6d, dass im Gegensatz zu Springs Hypothese von allen Formen des Eisenoxyds das kolloidale gerade die unwirksamste ist, die katalytisch wirksamste Form scheint das Eisen in nahezu neutralem Reaktionsgemisch zu haben, wobei sich übrigens deutlich ein Niederschlag bildet, der wahrscheinlich basisches Ferrisulfat ist.

Aus der schwächenden Wirkung von Säuren und der schwachen Wirkung von kolloidalem Eisenoxyd und von gefälltem Eisenoxydhydrat in neutraler und alkalischer Lösung muss man wohl schliessen, dass Eisenhydroxyd, kolloid oder gefällt, nicht das wirksame Prinzip der Eisenkatalyse ist, sondern eine andere besonders in nahezu neutralen Lösungen bestehende Eisenverbindung. Dieselbe ist vielleicht ein basisches Eisensulfat oder eine Wasserstoffsuperoxydverbindung des Eisenoxyds, doch müssen hierüber erst weitere Versuche mit den neuen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie, die in Gang sind, entscheiden. Herr Spring hat bereits gezeigt[1]), dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Eisen in der ersten Hälfte der Reaktion annähernd der jeweilig vorhandenen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds proportional ist, dann aber schneller als diese sinkt. Er führt dies auf eine chemische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Eisensalz zurück.

Bei obigen Metalloxyden haben wir es vorläufig noch nicht versucht, die Ordnung der Reaktion nach den Methoden der chemischen Kinetik[2]) festzustellen, wohl aber bei der Katalyse des H_2O_2 durch Platinflüssigkeit.

Kapitel VIII. Die kinetische Zersetzungsgleichung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff ist bei der Katalyse durch Platin in nahezu neutraler oder schwach saurer Lösung von der ersten Ordnung (monomolekular).

Wenn wir Gesetzmässigkeiten bei der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch die Bredigsche kolloidale Platinflüssigkeit suchen wollen, so müssen wir uns vor allem fragen, welche Störungen auftreten können, und wie diese zu vermeiden sind.

Aus den früheren Untersuchungen von Thénard, Tammann, Spring u. a. ist bekannt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 u. a. abhängt von der Grösse und Natur des Reaktionsgefässes, der Grenzflächen Gas-Flüssigkeit, von spurenhaften Verunreinigungen mit

---

[1]) Loc. cit. S. 49.

[2]) van't Hoff, Études de dyamique chimique. Vorlesungen I. Ostwald, Lehrbuch II, 2. van't Hoff-Cohen, Dynam. Studien. Nernst, Theoret. Chemie.

Mangan und anderen zufällig hineingeratenen Katalysatoren[1]), vom Licht etc. Die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion, welche von solchen verschiedenen katalytischen Einflüssen und von dem des Platins beherrscht wird, sei zunächst dargestellt in folgender Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_{Pt}(a-x)^{n_1} + k_G(a-x)^{n_2} + k_{Ob}(a-x)^{n_3} + \\ + k_{Mn}(a-x)^{n_4} + k_L(a-x)^{n_5} + \cdots \quad (1)$$

worin a die ursprüngliche Menge des H_2O_2, x die zur Zeit t verschwundene Menge desselben pro Liter bedeuten. n_1, n_2, n_3 etc. seien Konstanten, k_{Pt}, k_G, k_{Ob}, k_{Mn}, k_L etc. seien Grössen, die von der Natur und Quantität des katalytischen Einflusses, also von der Natur und Menge des Platins, der vorhandenen Gasblasen, der Glasoberfläche, des Mangans, des Lichts etc. abhängen. Es ist offenbar, dass $\frac{dx}{dt}$ völlig unberechenbar ist, solange die Grössen k_G, k_{Ob}, k_{Mn} und k_L etc. von derselben Grössenordnung wie k_{Pt} und ausserdem unbekannte und unbestimmte Funktionen von t oder x sind. Sobald man aber durch genügend grossen Zusatz von Platinflüssigkeit k_{Pt} so gross gemacht hat, dass die Grössen k_G, k_{Ob}, k_{Mn}, k_L etc. im Verhältnis zu diesem katalytischen Einflusse des Platins verschwinden, so reduziert sich[2]) obige Gleichung (1) auf die bekannte van't Hoffsche Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_{Pt}(a-x)^n. \quad (2)$$

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, k_{Pt} bei konstanter Temperatur und konstanter Platinmenge zu einer wirklichen Konstanten zu machen, so dass man n, die „Molekelzahl" oder „Ordnung" der Reaktion, bestimmen kann. Dies ist uns in der That für die Katalyse der Bredigschen Platinflüssigkeit auf H_2O_2 in neutraler und schwach saurer Lösung gelungen, wie ein Blick auf Tabelle 7 und andere Versuche der Tabellen 8—10 zeigt. Unter der Annahme, dass diese Reaktion nach der ersten Ordnung (monomolekular) verläuft, wird $n = 1$, $k_{Pt} = k_1$, und wir erhalten durch Integration die Formel:

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}, \quad (3)$$

nach welcher wir unsere Versuche berechnet haben, und welche sich

[1]) Wir haben wiederholt konstatiert, dass käufliches Barythydrat zuweilen merklich kupferhaltig ist, worauf bei der Anwendung zur Reinigung von H_2O_2 zu achten ist.

[2]) Event. noch unter der Annahme, dass n_2, n_3, n_4 etc. gleich n_1 oder nicht sehr grosse Vielfache von n_1 sind.

bei Ausschluss von Störungen in unseren Versuchen vollständig bestätigt hat. Wie bei allen Kolloiden hängt der Zustand unserer Platinflüssigkeit ab von ihrem Alter, ihrer Vorgeschichte und geringen elektrolytischen und anderen Zusätzen. Wir haben daher in Tabelle 7 systematische Versuche mit einem und demselben Präparat von Platinflüssigkeit und H_2O_2 gemacht, indem wir die Geschwindigkeit frisch nach dem Verdünnen des Platins massen und alsdann unter sonst gleichen Umständen nach längerem Stehen der verdünnten Platinflüssigkeit. Um den Einfluss von geringen elektrolytischen Zusätzen zu studieren, haben wir in Tabelle 7 dasselbe Platin ausserdem auch noch in Parallelversuchen mit $^1/_{2000}$ Na_2HPO_4 verdünnt und stehen lassen[1]).

Wie wir aus Tabelle 7 ersehen, stimmen die zu gleichen Zeiten bei gleichen Konzentrationen in verschiedenen Kölbchen (1, 2, 3) erhaltenen Geschwindigkeiten gut überein, so dass der Einfluss der Gefässwand, welchen besonders Tammann und später auch Spring konstatiert haben, hier entsprechend unseren obigen Betrachtungen nahezu völlig verschwunden ist. Wie Bredig[2]) bereits vor einiger Zeit festgestellt hat, muss man die Platinflüssigkeit selbst trotz ihrer mikroskopischen Homogenität als ein heterogenes Gebilde und folglich als ein ausserordentlich fein und vielfach gegliedertes System von Platinwänden (von der Grössenordnung der Lichtwellen) auffassen, gegen deren ausserordentlichen katalytischen Einfluss derjenige der kleinen Gas- oder Glasoberfläche verschwindet. Es ist dies ein Analogon des besonders von van't Hoff[3]) und von Cohen[4]) und neuerdings auch von Bodenstein[5]) bei Gasreaktionen angewandten Kunstgriffes, die Glaswand mit katalytisch wirksamen Substanzen, resp. mit den Komponenten oder Produkten der Reaktion zu überziehen.

Wie wir ferner aus Tabelle 7 feststellen können, geben sämtliche 23 Versuche eine befriedigende Konstante erster Ordnung k_1, welche in den meist drei Parallelversuchen in verschiedenen Kölbchen unter sonst gleichen Bedingungen sogar auch ziemlich gleiche numerische Werte besitzen, namentlich wenn die verdünnte Platinflüssigkeit nicht zu jung ist und daher in einen stabileren und konstanteren Zustand gelangt ist.

Wie gesagt hängt nämlich wie bei allen Kolloiden und wie bei den organischen Fermenten[6]) der Zustand der Platinflüssigkeit ab von ihrem

[1]) Nach 5 Tagen war durch diesen Elektrolytzusatz noch keine Fällung des Platins eingetreten, wohl aber später.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898.

[3]) van't-Hoff-Cohen, Dynam. Studien. S. 92—93, 111.

[4]) Diese Zeitschr. **20**, 303; **25**, 490. [5]) Diese Zeitschr. **22**, 1; **29**, 433, 437, 689.

[6]) Vergl. Tammann, diese Zeitschr. **18**, 427.

Tabelle 7.

$^1/_{44}$ H_2O_2 Nr. 4 + Platinflüssigkeit Nr. 3.
+ $^1/_{2000}$ Na_2HPO_4.

t	$a - x$	$0{\cdot}4343\ k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\ k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\ k_1$
	1.		2.		3.	
Protokoll Die Platinflüssigkeit ist hier sofort						
0	23·8		23·7		23·6	
10	16·9	**0·015**	17·1	**0·014**	17·1	**0·014**
20	11·4	**0·016**	11·9	**0·015**	13·0	**0·013**
30	7·3	**0·017**	8·2	**0·016**	9·3	**0·013**
40	4·6	**0·018**	5·1	**0·017**	6·3	**0·014**
60	1·5	**0·020**	2·0	**0·019**	2·8	**0·015**
Protokoll Konzentration wie Die Platinflüssigkeit ist hier 1 Tag						
0	22·2		22·5		22·1	
10	15·4	**0·016**	15·9	**0·015**	15·6	**0·015**
20	10·65	**0·016**	11·2	**0·015**	10·9	**0·015**
30	7·1	**0·017**	7·5	**0·016**	7·2	**0·016**
40	4·5	**0·017**	5·1	**0·016**	4·75	**0·017**
50	3·0	**0·017**	3·3	**0·017**	3·0	**0·017**
Protokoll Konzentration wie Die Platinflüssigkeit ist hier 2 Tage						
0	22·0		22·45		23·1	
10	16·2	**0·013**	16·5	**0·013**	17·3	**0·013**
20	11·7	**0·014**	12·6	**0·013**	13·4	**0·012**
30	8·3	**0·014**	9·25	**0·013**	10·05	**0·012**
40	6·0	**0·014**	6·7	**0·013**	7·4	**0·012**
50	4·1	**0·015**	4·6	**0·014**	5·4	**0·013**
Protokoll Konzentration wie Die Platinflüssigkeit ist hier 5 Tage						
0	23·3		23·0		23·0	
10	17·7	**0·012**	18·1	**0·011**	17·8	**0·011**
20	13·5	**0·012**	14·7	**0·010**	13·6	**0·012**
30	10·1	**0·012**	11·6	**0·010**	10·3	**0·012**
40	5·8	**0·012**	7·2	**0·010**	5·8	**0·012**

Alter und ihrer Vorgeschichte. Wie wir aus Tabelle 7 ersehen, vermindert die verdünnte Platinflüssigkeit beim Stehen nur sehr langsam, schneller in Gegenwart von Elektrolyten ihre Wirksamkeit. Offenbar wird ein frisch verdünntes Präparat sich schneller ändern, als ein vor längerer Zeit verdünntes. Es empfiehlt sich daher nicht, zu frische oder frisch verdünnte Platinflüssigkeiten zu den Versuchen anzuwenden [1]).

[1]) Allerdings war bei Beginn der Reaktion eine frische Verdünnung durch

Tabelle 7.

30 Tage alt. Verdünnt auf $^1/_{31500}$ Pt im Liter[1]).
Ohne Elektrolyt.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
Nr. 11.						
nach der Verdünnung benutzt worden.						
0	23·4		23·3			
10	14·5	**0·021**	13·8	**0·023**		
20	9·1	**0·021**	7·5	**0·025**		
30	6·2	**0·019**	4·0	**0·026**		
Nr. 12.						
oben im Protokoll Nr. 11.						
nach der Verdünnung benutzt worden.						
0	21·75		22·4		22·0	
10	12·5	**0·024**	12·6	**0·025**	12·6	**0·024**
25	5·0	**0·026**	5·0	**0·026**	4·9	**0·026**
35	2·9	**0·025**	2·7	**0·026**	2·5	**0·027**
Nr. 13.						
oben im Protokoll Nr. 11.						
nach der Verdünnung benutzt worden.						
0	22·9		23·6		23·7	
10	14·2	**0·021**	14·8	**0·020**	14·7	**0·021**
20			9·4	**0·020**	8·4	**0·023**
30	4·8	**0·023**	5·8	**0·020**	5·0	**0·023**
40	2·7	**0·023**	3·7	**0·020**	2·7	**0·023**
Nr. 15.						
oben im Protokoll Nr. 11.						
nach der Verdünnung benutzt worden.						
0	22·3		22·8		22·8	
10	13·6	**0·022**	13·8	**0·022**	13·8	**0·022**
20	8·05	**0·022**	8·25	**0·022**	8·4	**0·022**
30	4·6	**0·023**	4·9	**0·022**	4·95	**0·022**
35	2·8	**0·022**	3·1	**0·021**	3·2	**0·021**

Um die zufälligen elektrolytischen Verunreinigungen des Wassers und des H_2O_2 zur Vernachlässigung bringen zu können, empfiehlt es sich zuweilen, von vornherein eine sehr geringe aber bekannte Menge

---

den Zusatz von H_2O_2-Lösung unvermeidlich, aber meist viel kleiner als die notwendige, vorherige Verdünnung der konzentrierten Originalflüssigkeit mit Wasser.

[1]) Die in den Tabellen angegebenen Konzentrationen sind diejenigen im Reaktionsgemisch beim Beginn der Reaktion.

eines definierten Elektrolyten, wie z. B. Na_2HPO_4 oder Essigsäure hinzuzusetzen, wodurch zumeist die Aktivität des Platins zurückgeht (vergl. Tabelle 7), und zwar zuerst schnell und dann langsamer.

Zu erwähnen ist auch die von uns zuweilen beobachtete (vergl. Protokoll 11 der Tabelle 7) Erscheinung, dass die Konstanten, die mit frisch verdünnten Platinflüssigkeiten gemessen wurden, während der Reaktion zunahmen, während sie konstant blieben, wenn die verdünnte Platinflüssigkeit vor der Vermischung mit dem H_2O_2 einige Zeit für sich gestanden (vergl. Protokoll 15 der Tabelle 7) hatte. Da die Kolloide sehr langsam diffundieren, so nimmt offenbar das Platin beim starken Verdünnen[1]) nicht sofort den gesamten Raum der Lösung ein, sondern bleibt netzartig lokalisiert und erhält erst nach einiger Zeit eine gleichmässigere Verteilung im Verdünnungswasser. Ein Beispiel hierfür bietet der Vergleich der Protokolle 11, 12, 13 und 15 in Tabelle 7. Man sieht, dass die frisch verdünnten Platinflüssigkeiten (Protokoll 11), besonders wenn sie mit etwas Elektrolytzusatz (Na_2HPO_4) verdünnt worden sind, mit der Reaktion etwas veränderliche Konstanten zeigten, nach 5 Tagen aber zur Ruhe gekommen waren und daher alsdann gute Konstanten ergaben.

Um dem Einwande zu begegnen, dass die Tabelle 7 nur mit einem einzigen Präparate von Platin und H_2O_2 ausgeführt ist und daher die Übereinstimmung mit der Gleichung (3) nur eine zufällige sei, haben wir die Gültigkeit der monomolekularen Reaktionsgleichung auch an anderen Platin- und H_2O_2-Präparaten in Tabelle 8 und 9 geprüft und bestätigt gefunden, ausserdem auch noch in den zahlreichen Nullversuchen der folgenden Kapitel.

Tabelle 8.

Protokoll Nr. 8. $^1/_{39000}$ Pt Nr. 1. 26 Tage alt.
+ $^1/_{2000}$ Na_2HPO_4. + $^1/_{38}$ H_2O_2 Nr. 3.

t	$a-x$	$0.4343\,k_1$	$a-x$	$0.4343\,k_1$	$a-x$	$0.4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
0	27·0		27·0		27·0	
10	21·3	**0·0103**	20·85	**0·0113**	21·0	**0·0107**
20	16·6	**0·0106**	16·4	**0·0108**	16·4	**0·0106**
30	13·4	**0·0101**	13·0	**0·0106**	12·9	**0·0107**
40	10·65	**0·0101**	10·5	**0·0103**	10·3	**0·0104**
50	8·6	**0·0099**	8·3	**0·0102**	8·0	**0·0103**
61	7·0	**0·0095**	6·7	**0·0100**		

[1]) Dasselbe war stets nötig, um messbare, nicht zu hohe Geschwindigkeiten zu erhalten. Die nachfolgende kleinere Verdünnung 1 : 3 durch die H_2O_2-Lösung beim Versuch scheint nicht so merklich zustandsändernd auf das Platin zu wirken. Das

Protokoll Nr. 9.
Genau wie 8.

t	$a - x$	$0.4343\,k_1$	$a - x$	$0.4343\,k_1$	$a - x$	$0.4343\,k_1$
	4.		5.		6.	
0	26·8		27·2		27·0	
10	21·0	0·0106	21·3	0·0106	21·2	0·0105
20	16·5	0·0105	16·7	0·0109	16·9	0·0102
30	13·3	0·0101	13·5	0·0101	13·6	0·0099
40	10·3	0·0104	10·5	0·0103	10·5	0·0103
50	8·2	0·0103	8·3	0·0103	8·3	0·0103
60	6·8	0·0099	6·6	0·0102	6·8	0·0100

Protokoll Nr. 2.
$^1/_{50}\,H_2O_2$ Nr. 1. + $^1/_{52700}\,Pt$ Nr. 1. 2 Tage alt.
Ohne Elektrolyt.

t	$a - x$	$0.4343\,k_1$	t	$a - x$	$0.4343\,k_1$
	1.			1.	
0	20·5		0	20·5	
8	17·2	0·0095	8	17·6	0·0083
23	13·5	0·0076	23	13·5	0·0080
40	9·7	0·0080	39	9·9	0·0081
69	5·2	0·0086	69	5·3	0·0085
92	3·7	0·0080	93	3·5	0·0082

Protokoll Nr. 2a.
$^1/_{50}\,H_2O_2$ Nr. 1. + $^1/_{52700}\,Pt$ Nr. 1. 3 Tage alt.
Ohne Elektrolyt.

t	$a - x$	$0.4343\,k_1$	t	$a - x$	$0.4343\,k_1$
0	20·7		0	20·9	
11	17·0	0·0078	10	17·4	0·0080
23	13·5	0·0081	22	14·0	0·0080
46	9·5	0·0074	45	9·7	0·0074
74	5·5	0·0080	76	5·4	0·0077

Wir sehen also auch hier in Tabelle 8 ebenso wie in der folgenden Tabelle 9 die monomolekulare Gleichung (3) durch die Konstanz des Wertes k_1 gut bestätigt. Ebenso sehen wir hier in den Protokollen 8 und 9 die Übereinstimmung von 6 Parallelversuchen und ebenso in den Protokollen 2 und 2a von 4 Parallelversuchen.

Nachdem wir so die Konstanz von k_1 innerhalb derselben Versuchsreihe nach der ersten Methode van't Hoffs festgestellt hatten, ver-

erwähnte Ansteigen der Konstanten während des Versuches tritt übrigens nach neuesten Messungen von Herrn Dr. Ikeda im hiesigen Institut besonders stark bei grossen Platinkonzentrationen, also bei sehr schneller Reaktion auf. Diese anfängliche Zustandsänderung des Platins beruht anscheinend nicht auf einer eventuellen Wirkung des H_2O_2 oder des entbundenen Sauerstoffs auf dasselbe, denn vorherige Behandlung der Platinflüssigkeit mit H_2O_2 beseitigt dieses Ansteigen nicht. Unsere obige Erklärung ist daher wohl die wahrscheinlichere.

suchten wir auch die zweite von van't Hoff[1]) angegebene Methode anzuwenden, indem wir denselben Versuch bei konstanten *Pt*-Konzentrationen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von H_2O_2 wiederholten und nachsahen, ob hierbei der numerische Wert von k_1 konstant bleibt. Tabelle 9 bestätigt in der That auch so die monomolekulare Gleichung (3), denn in gleichen Zeiten werden bei verschiedenen Anfangskonzentrationen gleiche Bruchteile derselben umgesetzt z. B. nach 30 Minuten im einen Falle 51 % im anderen Falle 48 %.

Tabelle 9.

Protokoll Nr. 16. $^1/_{31500}$ *Pt* Nr. 3. 36 Tage alt. + $^1/_{2000}$ Na_2HPO_4.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			+ $^1/_{22}$ H_2O_2 Nr. 4.			
0	46·3		47·4		47·5	
10	37·5	0·0092	37·9	0·0097	37·8	0·0099
20	29·1	0·0101	30·0	0·0099	30·4	0·0097
30	23·5	0·0098	23·6	0·0101	24·5	0·0097
40	18·4	0·0100	18·2	0·0104	19·7	0·0096
50	14·5	0·0101	14·5	0·0103	15·7	0·0096
60	11·1	0·0103	11·0	0·0106	12·1	0·0099
			+ $^1/_{48}$ H_2O_2 Nr. 4.			
0	22·0		22·1		21·95	
10	17·2	0·0107	17·55	0·0100	17·1	0·0108
20	13·5	0·0106	13·9	0·0101	13·2	0·0110
30	10·6	0·0106	11·4	0·0097	10·5	0·0107
40	8·2	0·0107	9·4	0·0093	8·4	0·0104
50	6·5	0·0106	7·8	0·0091	6·4	0·0107

Auch in schwach saurer Lösung ist die Reaktion von der ersten Ordnung, wie Tabelle 10 beweist, wo wir $^1/_{1000}$-norm. Essigsäure als Zusatz benutzten, der erst nach längerer Zeit fällend wirkt und daher die Feststellung der Reaktionsordnung erlaubte.

Tabelle 10.

Protokoll Nr. 89. $^1/_{39000}$ *Pt* Nr. 9.
+ $^1/_{52}$ H_2O_2 Nr. 9. + $^1/_{1000}$ Essigsäure.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
0	19·5		19·3		19·25	
6	15·0	0·019	14·2	0·022	14·0	0·022
12	12·0	0·018	10·5	0·022	10·5	0·022
18	9·7	0·017	7·95	0·021	8·0	0·021
24	8·0	0·016	6·0	0·021	6·05	0·021

[1]) Vergl. van't Hoff-Cohen, Dynam. Studien, S. 105; Ostwald, Lehrbuch II (2) 235; Noyes, diese Zeitschr. 18, 118.

Die im Kapitel XII angeführte Tabelle 22 über die Temperaturfunktion der Geschwindigkeit giebt ausserdem noch weitere Belege dafür, dass die H_2O_2-Zersetzung bei Gegenwart von Platin in saurer Lösung und auch bei anderen Temperaturen von der ersten Ordnung ist.

Ausser den obigen 42 Versuchen haben wir bei zahlreichen Nullversuchen der folgenden Kapitel mit verschiedenen Platinpräparaten noch eine Anzahl weiterer Messungsreihen, welche die erste Ordnung der Reaktion in neutraler und saurer Lösung bestätigen.

Dieses Ergebnis widerspricht also direkt der üblichen molekularen Zersetzungsgleichung:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2; \qquad (4)$$

wir müssen vielmehr schreiben:

$$H_2O_2 = H_2O + O. \qquad (5)$$

Derartige Widersprüche sind durchaus nicht selten und schon von van't Hoff[1]) hervorgehoben worden. Man könnte im Sinne der atomistischen Hypothesen annehmen, dass wir nur die Geschwindigkeit messen können, mit der sich in Gegenwart von Platin die Sauerstoffatome aus dem H_2O_2 bilden, während diese Atome selbst sich mit unmessbar grosser Geschwindigkeit zu Molekülen O_2 vereinigen. Es dürfte das[2]) nicht unmöglich erscheinen, besonders in Gegenwart von Metallen, doch halten wir diese Frage vorläufig noch nicht für spruchreif.

Wir haben in der Einleitung die Analogie der Platinflüssigkeit zu den organischen Fermentlösungen betont. Auch in Bezug auf die Ordnung der Reaktion herrscht eine gewisse Analogie, wenn auch mit einer charakteristischen Einschränkung. So haben bereits O'Sullivan und Tompson[3]) und auch Tammann[4]) gezeigt, dass der zeitliche Verlauf der katalytischen Fermentwirkungen auf die Zuckerinversion und die Glykosidhydrolysen sich dem logarithmischen Gesetz bei der Inversion durch H-Ionenkatalyse nähert, ohne ihm aber streng zu folgen. Die Abweichung rührt daher, dass der Zustand und die Aktivität des organischen Fermentes selbst eine Funktion der Zeit und häufig auch der umgesetzten Menge der katalysierten Substanz ist, so dass sogar

---

[1]) Études de dynamique chimique, S. 28. Vorlesungen **1**, 196. Ostwald, Lehrbuch II (2) 239–243.

[2]) van't Hoff, diese Zeitschr. **16**, 411. Bodländer, Über langsame Verbrennung, S. 431.

[3]) Journ. chem. Soc. Trans. **57**, 926.

[4]) Diese Zeitschr. **3**, 35; **18**, 436. Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 281. Vergl. auch für die Pepsinverdauung Sjöquvist, Meyers Jahrb. d. Chemie **5**, 235.

Reaktionen, wie die Zuckerinversion etc., die unter dem Einfluss von H-Ionen praktisch vollständig zu Ende gehen, unter dem Einflusse von organischen Fermenten eine von der Menge des Fermentes, der Temperatur etc. abhängige Grenze besitzen, so dass die Reaktion bei Fermenten unvollständig ist. Wie besonders Tammann (l. c.) und Duclaux[1]) sogar mathematisch formuliert haben, kommt diese Grenze der Reaktion eben durch die zeitliche Änderung des Fermentes während der Reaktion zustande.

Ganz anders dagegen unser „Urbild aller Gärungen", die Zersetzung des H_2O_2 durch Bredigsche Platinflüssigkeit. Bei dieser Reaktion haben wir bisher niemals eine Grenze erhalten, sondern sie geht nach unseren Erfahrungen praktisch stets vollständig zu Ende. Dies rührt daher, dass die Bredigsche Platinflüssigkeit ein allzu ideales Modell einer Fermentlösung bildet insofern, als ihre zeitliche (in Tabelle 7 übrigens deutlich sichtbare) Zustandsänderung zumeist so langsam geschieht, dass sie während der viel rascheren H_2O_2-Zersetzung meistens nicht merklich ist und daher k_{Pt} für die betreffenden Zeitintervalle als wirklich konstant betrachtet werden kann. Somit kann auch keine Grenze für die H_2O_2-Zersetzung durch sehr schnelles Kleinerwerden von k_{Pt} erwartet werden. Nicht unwahrscheinlich halten wir es aber nach bisherigen, noch nicht spruchreifen Erfahrungen, dass bei den Bredigschen Palladium-, Silber- und Goldflüssigkeiten solche[2]) Grenzen auftreten können, da der eine von uns (Bredig) in Gemeinschaft mit Herrn Mc. Intosh bei diesen zum Unterschiede vom Platin eine ungeheure Empfindlichkeit ihrer Aktivität gegen gewisse Zustandsänderungen festgestellt hat. Solche Flüssigkeiten würden dann wahrscheinlich auch die nichtideale Seite der organischen Fermente, nämlich die Änderung ihrer Aktivität in relativ kurzer Zeit als Modelle darstellen, welche Eigenschaft hier beim Platin nicht besonders hervortritt und daher hier einen wahrscheinlich nur graduellen Unterschied des Platins von den Fermenten bildet.

---

[1]) Traité le Microbiologie II, 142, 148ff. Vergl. auch van't Hoff, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 13.

[2]) Das Auftreten solcher scheinbarer Grenzen bei den Fermenten erinnert deutlich an die sogenannten „falschen Gleichgewichte" nach Hélier, Duhem, Pélabon u. a. bei Gasreaktionen, die durch Wände fermentartig katalysiert werden. Offenbar tritt hier auch eine solche Ermüdung der katalysierenden Wände ein, wie bei den organischen Fermenten, die wir ja auch ihres kolloidalen mikroheterogenen Zustandes wegen als äusserst fein gegliederte, katalysierende Wände auffassen können. Auch wird ja Glas neuerdings als Kolloid betrachtet. Barus, Physikal. Zeitschr. **1**, 4. Zsigmondy, Lieb. Ann **301**, 46; Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 547.

Sehr interessant wäre es, unsere Resultate bei der Platinflüssigkeit bezüglich der Reaktionsordnung mit den Messungen zu vergleichen, welche Herr Jacobson (l. c.) über die Katalyse organischer Fermente auf H_2O_2 angestellt hat. Leider aber scheinen dem Verfasser die Methoden der chemischen Kinetik vollständig fremd zu sein, und es fehlen uns daher, abgesehen von seiner nicht ganz einwandfreien Messungsmethode, in seiner Publikation die ausführlichen Daten zur rechnerischen Bearbeitung seines Versuchsmaterials. Immerhin sind seine Versuche für uns von grossem Werte namentlich zum qualitativen Vergleiche in den folgenden Kapiteln.

Zum Schlusse dieses Kapitels sei noch ein Beispiel dafür angeführt (Tabelle 11), wie wichtig es ist, reines Wasserstoffsuperoxyd zu derartigen Versuchen anzuwenden, eine Vorsicht, die auch bei einer event. Fortführung der Fermentstudien Jacobsons angebracht wäre. In der folgenden Tabelle 11 wurde der Versuch 1 mit reinem H_2O_2, die Versuche 2 und 3 wurden dagegen unter sonst gleichen Umständen mit rohem, von der Fabrik als „purum" geliefertem H_2O_2-Präparat (Leitfähigkeit 397×10^{-5}, Verunreinigungen H_2SO_4, HCl, SiO_2, Al_2O_3) ausgeführt:

Tabelle 11.

Protokoll Nr. 73. $^1/_{30000}$ Pt Nr. 7. 30 Tage alt, mehrfach filtriert.

Reines H_2O_2 Nr. 7. $^1/_{52}$ H_2O_2.			Rohes H_2O_2. $^1/_{50}$ H_2O_2.				
t	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	t	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1$
	1.			2.		3.	
0	19·0		0	20·25		19·9	
4	16·6	0·0147	4	18·5	0·0100	18·6	0·0072
9	13·7	0·0158	9	17·4	0·0073	17·5	0·0080
14	11·4	0·0159	14	16·3	0·0068	16·5	0·0058
20	9·0	0·0162	20	15·4	0·0060	15·6	0·0053
			30	13·95	0·0052	14·1	0·0050
			60	10·2	0·0050	10·3	0·0046

Wir sehen hier deutlich, dass der Versuch 1 mit reinem H_2O_2 leidliche Konstanten k_1 ergiebt, während die Parallelversuche 2 und 3 mit rohem H_2O_2 einen starken Gang der Konstanten und grosse Verschiedenheit derselben im Anfang zeigen. Dieses Verhalten unreiner H_2O_2-Präparate ist so charakteristisch, dass wir dadurch sogar einmal die zufällige starke Verunreinigung eines frisch destillierten H_2O_2-Präparates erkannten, dessen Leitfähigkeit wir vor den Versuchen zu messen versäumt hatten (Protokoll 3, hier nicht angegeben).

Das unzweifelhafte Ergebnis dieses Kapitels ist also (bei Ausschluss sekundärer Störungen):

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff unter dem katalytischen Einflusse von Platin ist in saurer und neutraler Lösung eine Reaktion erster Ordnung (monomolekular).

Kapitel IX. Die Platinkatalyse und der veränderte Zustand des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung.

1. Erklärungsversuch für die Steigerung der katalytischen Wirkung der Oxyde durch Alkalien.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes in saurer und in alkalischer Lösung ein grundverschiedenes ist. So weiss man, dass H_2O_2 in saurer Lösung im allgemeinen viel kräftiger oxydierend wirkt, als in alkalischer Lösung, ja dass es in alkalischer Lösung auf gewisse Stoffe und besonders auf Edelmetallsalze als Reduktionsmittel reagieren kann. So wird z. B. eine Bromsilberplatte von alkalischem H_2O_2 entwickelt, und R. Ihle[1] hat dementsprechend in Übereinstimmung mit der Theorie der Entwickler von Bredig[2] zeigen können, dass das Oxydationspotential von alkalischem H_2O_2 niedriger liegt als das des Bromsilbers. Besonders in der Nähe des neutralen Punktes muss die Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes äusserst empfindlich gegen OH'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen sein, wenigstens soweit es sich mit dem von ihm zu oxydierenden oder zu reduzierenden Stoffe nach den schematischen Gleichungen:

$$2R + H_2O_2 = 2R^{\cdot} + 2OH' \quad (6)$$

und:

$$2R^{\cdot} + H_2O_2 = 2H^{\cdot} + 2R + O_2 \quad (7)$$

umsetzt.

Die zweite Reduktionsgleichung unterscheidet sich von der ersten Oxydationsgleichung durch die Bildung von freiem Sauerstoff. Man sieht, dass in beiden Reaktionen $H^{\cdot}$, resp. OH' auftreten und daher die Stabilität[3] des Wasserstoffsuperoxyds stark beeinflussen müssen.

Man weiss seit langer Zeit auch, dass gerade die katalytisch wirksamen Metallsuperoxyde, wie die des *Mn*, *Pb* etc. ihre Wirksamkeit auf H_2O_2 in alkalischer Lösung erheblich steigern, und dass sie je nach der gleichzeitig vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch H_2O_2 sowohl gebildet wie reduziert werden können[4]. Versetzt man nach Schönbein[5])

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 119. [2]) Eder, Jahrb. d. Photogr. 1895, S. 19.

[3]) Näheres siehe auch Ostwald, Grundriss (3. Aufl.), S. 439ff., 462.

[4]) Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch **13**, 122. Spring, Bull. d. l'Acad. Belg. (3) **30**, 37.

[5]) Vergl. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie (1) **86**, 99.

eine schwach salpetersaure H_2O_2-Lösung mit Bleiessig, so tritt in Übereinstimmung mit dem bekannten Ostwaldschen[1]) Satze von den beiden möglichen Systemen zuerst das instabilere System, nämlich PbO_2, auf, welches aber sehr bald in das stabilere System, nämlich Bleioxyd und Sauerstoffgas, zerfällt. Nehmen wir an, dass dies auch in alkalischer Lösung geschieht, so kann man sich an der Hand moderner Anschauungen folgendes Bild von der Wirkung, z. B. des Bleisuperoxydes machen.

Beim Zusammentreffen von Bleioxyd mit einem Überschuss von H_2O_2 in alkalischer Lösung bildet sich momentan mit unmessbar grosser Geschwindigkeit festes Bleisuperoxyd, nach der Gleichung:

$$PbO_2'' + H_2O_2 + 2H^{\cdot} = PbO_2 + 2H_2O, \tag{8}$$

welches in alkalischer Lösung Ionen PbO_3'' vom Typus der Kohlensäureionen CO_3'' bilden mag. Diese PbO_3''-Ionen des Superoxyds reagieren nun in der flüssigen Phase des Systems mit messbarer Geschwindigkeit auf das Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung:

$$PbO_3'' + H_2O_2 = PbO_2'' + H_2O + O_2. \tag{9}$$

Wir haben hier also den Wettlauf zweier Reaktionen des H_2O_2 neben einander mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten, bis alles H_2O_2 zersetzt ist.

Demnach wäre der kinetische Ansatz für die Geschwindigkeit des zweiten Vorganges:

$$\frac{dx}{dt} = k \times c_{PbO_3''} \times c_{H_2O_2}, \tag{10}$$

worin $c_{PbO_3''}$ die Konzentration der (sehr spärlichen) Superoxydanionen und $c_{H_2O_2}$ die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds bedeuten.

Da aber PbO_2 als feste Phase (welche mit Wasser die Ionen $PbO_3'' + 2H^{\cdot}$ bildet) zugegen ist, so hat man nach dem van't Hoff-Nernstschen Löslichkeitsprinzip: ($c_{H^{\cdot}}$ = Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen, $c_{OH'}$ = Konzentration der OH'-Ionen):

$$c_{PbO_3''} \times c^2_{H^{\cdot}} = k'; \tag{11}$$

also:

$$\frac{dx}{dt} = k \times k' \frac{c_{H_2O_2}}{c^2_{H^{\cdot}}} \tag{12}$$

und, da bekanntlich:

$$c_{H^{\cdot}} \times c_{HO'} = k'', \tag{13}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \times k'}{k''} \times c^2_{OH'} \times c_{H_2O_2}. \tag{14}$$

Wir sehen also, dass auch nach dieser unter obigen Prämissen abgeleiteten kinetischen Gleichung die Zersetzungsgeschwindigkeit des

[1]) Ostwald, Grundriss (3. Aufl.), S. 313.

H_2O_2 durch PbO_2 mit steigender Alkalimenge bei konstantem $c_{H_2O_2}$ steigen muss, was mit den allgemeinen Erfahrungen übereinstimmt. Es liegt nahe, diese Betrachtung auch auf die übrigen Katalysatoren und auch auf ein eventuell sich bildendes Platinoxyd auszudehnen. Leider ist es bisher nicht möglich gewesen, die Gleichung (14) quantitativ zu prüfen, und zwar besonders aus dem in diesem Kapitel sogleich darzulegenden Grunde, dass Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung kein einheitlicher Körper ist, sondern nur zum Teil als hydrolytisch abgespaltenes, freies H_2O_2, zum grösseren Teil dagegen meist als Verbindung, resp. Ion enthalten ist, so dass wir für $c_{H_2O_2}$ in obiger Gleichung nicht den Bruttowert des Permanganattitres einsetzen können.

2. Nachweis, dass H_2O_2 in alkalischer Lösung zum Teil chemisch als Säure gebunden ist.

Schon aus einer Angabe von Schönbein[1]), auf die uns Herr Professor Ostwald freundlichst aufmerksam gemacht hat, ist ersichtlich, dass Wasserstoffsuperoxyd aus saurer oder neutraler wässeriger Lösung beim Ausschütteln mit Äther viel leichter in diesen übergeht, als aus alkalischer wässeriger Lösung. Dies weist darauf hin, dass das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ein viel niedrigeres chemisches Potential, einen viel kleineren Verteilungskoëffizienten gegen Äther hat, als in saurer oder neutraler Lösung. Es muss also in alkalischer Lösung wenigstens zum Teil chemisch gebunden sein. Herr cand. Calvert, der diese Frage auf unsere Veranlassung näher zu studieren begonnen hat, wird darüber später selbst berichten. Schon jetzt aber haben seine Versuche unzweifelhaft die teilweise chemische Bindung des H_2O_2 durch gelöste Alkalien dargethan.

1. So bewirkte bei 20° ein Zusatz von $1\,NaOH$ auf $1\,H_2O_2$ in wässeriger Lösung einen Rückgang des Verteilungskoëffizienten des letzteren gegen Äther von 0·064 auf 0·0070. Wurden $2\,NaOH$ auf $1\,H_2O_2$ zugesetzt, so sank der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 im Äther von 0·064 auf ungefähr 0·0043, während er durch Zusatz von verdünnter Säure unverändert blieb. Wasserstoffsuperoxyd wird also auch in Lösung durch Alkalien chemisch[2]) gebunden.

2. Dasselbe ergiebt sich auch aus Herrn Calverts Gefrierpunktsbestimmungen an wässerigen Mischungen von $NaOH$ mit H_2O_2. Ein Zusatz von $^1/_3\,H_2O_2$ pro Liter, welcher selbst in reinem Wasser[3]) allein

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) **78**, 93. [2]) Vgl. Nernst, Lehrbuch (2. Aufl.) 457.

[3]) Hierbei bestätigte sich das einfache Molekulargewicht des H_2O_2 in Wasser, welches Carrara, sowie Orndorff u. White (diese Zeitschr. **12**, 63, 498) fanden.

eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·65° bewirkte, bewirkte in einer $^1/_4$-normalen Natronlauge nur eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·08°. Bringt man $^1/_6\, H_2O_2$ pro Liter (Gefriererniedrigung 0·33°) mit $^1/_4$-norm. Natronlauge zusammen, so wird der Gefrierpunkt derselben überhaupt nicht erniedrigt. Es sind also zweifellos Moleküle beim Zusammenbringen von H_2O_2 und $NaHO$ verschwunden.

3. Dass bei dieser Reaktion gleichzeitig die Hydroxylionen der Natronlauge verschwinden, wurde dadurch von Herrn Calvert unter Bredigs Leitung festgestellt, dass die Verseifungsgeschwindigkeit der Natronlauge auf Äthylacetat durch Zusatz von H_2O_2 erheblich zurückgedrängt wurde.

So verseifte eine $^1/_{80}$-norm. Natronlauge bei 25° die Hälfte der zugesetzten stets gleichen Menge Äthylacetat

ohne	Zusatz	von	H_2O_2	in	18 Minuten
mit	„	„	$^1/_{80}H_2O_2$	„	25 „
„	„	„	$^1/_{40}H_2O_2$	„	62 „
„	„	„	$^1/_{20}H_2O_2$	„	150 „

Wir sehen also, dass durch überschüssigen H_2O_2-Zusatz die Hydroxylionen der Natronlauge erheblich, aber niemals praktisch vollständig verschwinden. Definiert man eine Säure als einen Stoff, welcher Hydroxylionen zu vernichten vermag (was der Bildung von $H^·$-Ionen gleichwertig ist), so ist also das Wasserstoffsuperoxyd eine Säure, eine Anschauung, welche bereits mehrfach, z. B. von Schöne[1]), Hanriot und besonders von Spring (l. c.) wahrscheinlich gemacht worden ist, wenn auch die von letzterem gegebenen vermeintlichen Ionengleichungen für die hypothetische Umsetzung des H_2O_2 mit KCl ziemlich unverständlich sind (l. c. S. 50). Man hat also auch die im krystallisierten Zustande bekannten Superoxydhydrate der Alkalien als Salze der schwachen Säure H_2O_2 aufzufassen. Allerdings ist diese Säure so schwach, dass ihre Salze in wässeriger Lösung noch zum merklichen Teil hydrolytisch in freies Wasserstoffsuperoxyd und freies Alkali zerfallen sind[2]), denn auch durch einen Überschuss von H_2O_2 kann man nach obigen Verseifungsversuchen von Calvert die alkalische Reaktion der Natronlauge nicht völlig zum Verschwinden

---

[1]) Lieb. Ann. **192,** 275; **193,** 241; **195,** 228· Compt. rend. **100,** 172.

[2]) Deshalb ist die von Spring angenommene Verdrängung der starken HCl aus KCl durch die schwache Säure H_2O_2 sehr unwahrscheinlich. Man kann allerdings annehmen, dass das Wasser im Wasserstoffsuperoxyd ein sehr hohes chemisches Potential besitzt und deshalb mit grosser freier Energie also auch eventuell unter gesteigerter Hydrolyse gleichzeitig anwesender Stoffe zu reagieren sucht. Man kann natürlich formell die H_2O_2-Katalyse als eine Anhydrisierung des Sauerstoffs auffassen.

bringen, ebenso wie durch einen Alkaliüberschuss die Löslichkeit des H_2O_2 in Äther zwar erheblich, aber nicht völlig verschwindet.

Das Wasserstoffsuperoxyd scheint demnach als Säure etwa eine Affinitätsgrösse von derselben Grössenordnung zu besitzen, wie die unterchlorige oder die Kohlensäure. Letztere wird auch nach Spring von überschüssigem H_2O_2 aus Karbonaten vertrieben. Über die Art der Ionen, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag, sollen weitere Versuche des Herrn Calvert mit den modernen physikochemischen Methoden entscheiden, für unsere Zwecke ist aber durch obige Versuche bereits genügend nachgewiesen, dass das Wasserstoffsuperoxyd sich in alkalischer Lösung teilweise in einem ganz anderen Zustande (und zwar als Anion, vielleicht $(OH)'_n$) befindet, als wie in neutraler und saurer Lösung. Wir dürfen uns daher auch nicht wundern, wenn wir in alkalischer Lösung für seine Kinetik einen ganz anderen Zersetzungsverlauf finden, wie in saurer oder neutraler Lösung, wo es nach den Versuchen von Carrara u. A. als undissociierte einfache Molekel H_2O_2 vorhanden ist.

3. Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung.

Um von der Natur der Alkaliverunreinigungen unabhängig zu werden, haben wir in der Versuchsreihe Tabelle 12 ein ganz anderes Natronlaugenpräparat (d. h. anderes Natriummetallpräparat zur Herstellung) benutzt, als wie in der Versuchsreihe Tabelle 13. Wir haben in jeder Tabelle zu derselben Platinmenge verschiedene Mengen Natronlauge zugesetzt und die eintretenden Geschwindigkeiten gemessen. Um ein Urteil über die katalytische Beschleunigung durch das Platin zu gewinnen, haben wir auch daneben die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 mit derselben Menge Alkali, aber ohne Platinzusatz gemessen. Das Platin musste bei den zahlreichen Versuchen mit alkalischem H_2O_2 in Tabelle 12 und 13 viel stärker verdünnt werden, als in den Versuchen mit neutralen oder sauren Lösungen, da sonst in Gegenwart von Alkali die Katalyse viel zu schnell verlief.

Zunächst können wir durch die Versuche in Tab. 12 u. 13 ohne Platin die Angaben Schönes und Tammanns[1]) bestätigen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 nicht allein von der Menge der zugesetzten Base abhängt. Während z. B. in Tabelle 12 die Reaktion mit $^1/_8$ Alkali ohne Platin nach 1400 Minuten völlig zu Ende ist, ist sie mit dem

[1]) Lieb. Ann. **193**, 292; diese Zeitschr. **4**, 442.

Tabelle 12.

Protokolle Nr. 61 und 62. $^1/_{48}\ H_2O_2$ Nr. 6.

	Mit Platin Nr. 7. 5 Tage alt. Stets $^1/_{300000}\ Pt$.							Ohne Platin.		
t	$a-x$ (1.)	$0.4343\,k_1$ (1.)	k_0 (1.)	$a-x$ (2)	$0.4343\,k_1$ (2)	$a-x$ (3.)	$0.4343\,k_1$ (3.)	t	$a-x$ (1.)	$a-x$ (2.)
			$+ ^1/_{1\cdot3}\ NaOH$						$+ ^1/_{1\cdot3}\ NaOH$	
0	12.15			11.8				0	13.2	13.3
10	11.5	0.00239	0.065	11.0	0.00305			20	13.0	13.2
30	10.8	0.00171	0.045	10.2	0.00211			60	13.0	13.0
60	9.5	0.00193	0.044	8.7	0.00221			100	13.0	13.0
90	8.1	0.00196	0.045	7.15	0.00242			140	12.6	12.8
120	6.75	0.00213	0.045	5.8	0.00257			960	11.0	11.6
			$+ ^1/_{2\cdot6}\ NaOH$						$+ ^1/_{2\cdot6}\ NaOH$	
0	21.0			20.9		21.0		0	26.1	26.15
10	20.1	0.0019	0.090	20.2	0.0015	19.9	0.0023	20	26.0	26.0
25	18.8	0.0019	0.090	18.7	0.0015	18.55	0.0026	60	25.8	25.7
60	16.2	0.0019	0.080	16.5	0.0017	16.2	0.0019	100	25.5	25.2
210	7.4	0.0021	0.065	7.7	0.0021	7.2	0.0022	140	25.3	25.0
								960	18.1	15.0
			$+ ^1/_{8}\ NaOH$						$+ ^1/_{8}\ NaOH$	
0	21.5			22.1		21.7		0	24.5	24.3
6	19.7	0.0063	0.30	19.6	0.0087	19.6	0.0090	50	20.4	20.3
15	16.1	0.0084	0.36	16.5	0.0085	16.3	0.0083	110	16.0	16.0
30	11.5	0.0091	0.33	11.7	0.0092	11.6	0.0091	255	8.2	9.0
50	6.85	0.0099	0.29	7.2	0.0088	7.2	0.0096	420	3.4	4.2
								1400	0	0
			$+ ^1/_{16}\ NaOH$						$+ ^1/_{16}\ NaOH$	
0	21.3			21.3		21.4		0	23.8	23.8
6	18.1	0.012	0.53	18.3	0.011	18.3	0.011	50	22.8	22.5
15	13.9	0.013	0.50	14.2	0.012	14.2	0.012	110	21.0	21.0
30	7.7	0.015	0.45	8.3	0.014	8.2	0.014	255	18.1	18.0
								420	15.3	14.9
								1400	2.6	2.0
			$+ ^1/_{32}\ NaOH$						$+ ^1/_{32}\ NaOH$	
0	21.0			21.2		21.4		0	24.4	24.4
6	15.8	0.0206	0.87	16.0	0.0204	16.4	0.0193	50	23.5	23.5
12	12.0	0.0203	0.75	12.25	0.0200	13.0	0.0180	110	22.5	22.5
18	8.9	0.0207	0.67	8.9	0.0209	10.0	0.0186	255	20.6	20.5
								420	18.5	18.3
								1400	8.0	4.5
			$+ ^1/_{64}\ NaOH$						$+ ^1/_{64}\ NaOH$	
0	20.4			20.8		20.7		0	24.5	24.4
6	16.6	0.0149	**0.63**	16.95	0.0149	16.9	0.0147	50	24.0	23.8
12	12.9	0.0166	**0.62**	13.3	0.0163	13.4	0.0157	110	23.3	22.8
20	8.7	0.0185	**0.58**	8.7	0.0189	9.1	0.0181	255	22.2	21.2
								420	20.3	18.7
								1400	11.1	7.0

Tabelle 12 (Fortsetzung).

	Mit Platin Nr. 7. 5 Tage alt. Stets $^1/_{300000}\ Pt$.							Ohne Platin.		
t	$a-x$ (1.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (1.)	k_0 (1.)	$a-x$ (2.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (2.)	$a-x$ (3.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (3.)	t	$a-x$ (1.)	$a-x$ (2.)
	$+\ ^1/_{128}\ NaOH$							$+\ ^1/_{128}\ NaOH$		
0	22·7			22·8		22·8		0	24·7	24·7
6	19·0	0·0129	**0·61**	19·05	0·0130	19·15	0·0126	50	24·2	24·2
12	15·0	0·0150	**0·64**	15·0	0·0150	15·0	0·0150	110	23·5	23·6
20	9·8	0·0182	**0·64**	9·8	0·0183	9·8	0·0183	255	22·2	22·2
								420	20·65	20·1
								1400	13·4	11·5
	$+\ ^1/_{256}\ NaOH$									
0	26·3			26·5		26·4				
6	23·5	0·0082	**0·47**	23·65	0·0083	23·7	0·0078			
15	18·85	0·0096	**0·50**	19·05	0·0095	20·2	0·0078			
25	13·0	0·0122	**0·53**	13·5	0·0117	15·5	0·0092			
35	7·8	0·0151	**0·53**	8·5	0·0141	11·2	0·0106			
	Nullversuch: $+\ \frac{1}{\infty}\ NaOH$							$+\ \frac{1}{\infty}\ NaOH$		
0	22·4			22·4		22·4		0	25·1	25·2
15	21·0	0·0019	0·09	21·1	0·0017	21·1	0·0017	50	25·1	25·15
36	18·7	0·0022	0·10	19·1	0·0019	19·3	0·0019	110	25·1	25·1
80	14·9	0·0022	0·09	15·1	0·0021	15·3	0·0021	255	25·0	25·1
285	8·0	0·0016	0·05	7·8	0·0016	7·5	0·0017	420	24·9	24·7
								1400	24·4	24·3

Tabelle 13.

Protokolle Nr. 63 und 64. $^1/_{42}\ H_2O_2$ Nr. 7.

	Mit Platin Nr. 7. 16 Tage alt. Stets $^1/_{300000}\ Pt$.							Ohne Platin.		
t	$a-x$ (1.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (1.)	k_0 (1.)	$a-x$ (2.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (2.)	$a-x$ (3.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (3.)	t	$a-x$ (1.)	$a-x$ (2.)
	$+\ ^1/_1\ NaOH$							$+\ ^1/_1\ NaOH$		
0	24·8			24·9		24·7		0	23·4	23·5
15	24·0	0·00096	0·040	23·85	0·00125	24·3	0·00060	50	23·2	23·2
50	22·8	0·00073	0·033	22·6	0·00084	22·7	0·00073	90	23·1	23·0
80	22·1	0·00063	0·034	21·6	0·00077	22·3	0·00056	310	22·2	22·2
120	20·8	0·00064	0·033	20·2	0·00076	20·8	0·00062	550	21·2	21·1
1020	1·9	0·00109	0·022	1·5	0·00120	2·3	0·00101	1380	17·7	17·5
	$+\ ^1/_2\ NaOH$							$+\ ^1/_2\ NaOH$		
0	24·0			23·6		23·8		0	23·5	23·4
30	21·2	0·00170	0·093	21·4	0·00122	21·4	0·00117	50	23·2	23·2
60	19·0	0·00180	0·083	19·12	0·00135	19·4	0·00150	90	23·0	23·1
90	16·6	0·00195	0·082	17·1	0·00156	17·1	0·00160	310	23·0	23·1
120	14·0	0·00206	0·083	14·7	0·00175	14·7	0·00167	550	22·6	22·7
180	10·2	0·00232	0·077	11·0	0·00210	11·4	0·00195	1380	21·7	22·1
340	3·9	0·00230	0·059	4·4	0·00214	4·95	0·00200			

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Mit Platin Nr. 7. 16 Tage alt. Stets $^1/_{300000}$ *Pt*.								Ohne Platin.		
t	$a-x$ (1.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (1.)	k_0 (1.)	$a-x$ (2.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (2.)	$a-x$ (3.)	$0{\cdot}4343\,k_1$ (3.)	t	$a-x$ (1.)	$a-x$ (2.)
			$+ ^1/_4$ *NaOH*					$+ ^1/_4$ *NaOH*		
0	24·2			24·0		24·0		0	23·3	23·4
15	21·5	0·0034	0·18	21·2	0·0036	21·0	0·0039	50	23·3	23·3
30	18·8	0·00365	0·18	18·7	0·0036	18·15	0·0040	90	23·3	23·3
60	13·7	0·0041	0·18	13·5	0·0042	13·05	0·0044	310	22·9	23·0
90	9·8	0·0044	0·16	9·5	0·0047	9·0	0·0041	550	22·5	22·9
120	6·8	0·0046	0·14	6·5	0·0047	6·4	0·0048	1380	20·5	22·0
			$+ ^1/_8$ *NaOH*					$+ ^1/_8$ *NaOH*		
0	22·8			22·6		22·3		0	23·3	23·3
10	19·1	0·0077	0·37	18·95	0·0077	19·0	0·0070	50	23·1	23·3
21	15·1	0·0085	0·37	15·25	0·0081	15·5	0·0075	90	23·0	23·2
30	12·7	0·0085	0·33	12·45	0·0086	13·1	0·0077	310	22·5	23·2
40	10·0	0·0090	0·32	10·2	0·0088	10·6	0·0086	550	21·4	22·7
50	7·9	0·0092	0·30	8·1	0·0089	8·6	0·0083	1380	16·4	21·65
			$+ ^1/_{16}$ *NaOH*					$+ ^1/_{16}$ *NaOH*		
0	24·05			24·0		24·0		0	23·3	23·35
6	21·4	0·0084	0·44	21·5	0·0079	21·4	0·0083	50	22·9	23·2
16	17·1	0·0093	0·43	17·4	0·0087	17·5	0·0085	90	22·6	23·1
25	14·5	0·0088	0·38	14·6	0·0086	14·8	0·0084	310	20·0	22·7
40	9·55	0·0100	0·36	9·8	0·0097	9·9	0·0096	550	15·2	22·7
								1380	4·8	20·0
			$+ ^1/_{32}$ *NaOH*					$+ ^1/_{32}$ *NaOH*		
0	23·9			24·0		23·8		0	22·0	22·0
6	20·0	0·016	0·65	20·05	0·013	20·0	0·013	50	19·3	19·35
15	15·2	0·013	0·58	15·5	0·013	15·5	0·012	90	18·3	18·5
25	10·6	0·014	0·53	10·9	0·014	11·2	0·013	310	14·6	14·2
40	5·75	0·015	0·45	6·05	0·015	6·6	0·014	420	12·5	12·0
								1230	2·5	1·9
			$+ ^1/_{64}$ *NaOH*					$+ ^1/_{64}$ *NaOH*		
0	23·9			23·9		23·9		0	22·4	22·7
6	21·12	0·0089	**0·47**	20·92	0·0096	20·92	0·0096	50	20·5	20·7
15	16·9	0·0100	**0·47**	16·85	0·0101	16·5	0·0107	90	19·9	19·9
25	12·1	0·0118	**0·47**	12·1	0·0118	11·3	0·0130	310	16·3	16·1
40	6·35	0·0144	**0·44**	6·6	0·0139	5·8	0·0160	420	14·7	14·4
								1230	7·2	5·6
			$+ ^1/_{128}$ *NaOH*					$+ ^1/_{128}$ *NaOH*		
0	23·9			23·9		23·8		0	22·7	22·9
6	21·15	0·0088	**0·47**	21·2	0·0087	21·1	0·0088	50	22·0	21·95
15	16·9	0·0100	**0·47**	16·8	0·0102	16·3	0·0110	90	21·6	21·5
25	11·9	0·0121	**0·48**	11·6	0·0125	11·3	0·0129	310	18·8	18·3
40	5·7	0·0153	**0·47**	5·4	0·0161	4·9	0·0177	420	17·6	17·0
								1230	11·0	8·9
			$+ ^1/_{256}$ *NaOH*					$+ ^1/_{256}$ *NaOH*		
0	23·7			23·8		23·8		0	22·9	23·0
6	21·7	0·0064	0·33	21·9	0·0060	21·0	0·0091	50	22·1	22·2
15	18·0	0·0073	0·38	18·0	0·0080	18·0	0·0080	90	21·7	21·7
25	13·3	0·0100	0·42	13·5	0·0099	13·8	0·0095	310	19·7	19·3
40	7·0	0·0123	0·42	7·0	0·0133	7·5	0·0125	420	18·7	18·1
								1230	14·0	9·4

Tabelle 13 (Fortsetzung.)

	Mit Platin Nr. 7. 16 Tage alt. Stets $^1/_{300000}$ *Pt.*							Ohne Platin.		
t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	k_0	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	t	$a-x$	$a-x$
	1.			2.		3.			1.	2.
	$+\,^1/_{512}\,NaOH$								$+\,^1/_{512}\,NaOH$	
0	24·0			verunglückt		23·8		0	22·7	22·9
6	22·4	0·0051	**0·27**			22·4	0·0042	50	22·1	22·3
15	19·3	0·0063	**0·31**			20·0	0·0050	90	21·7	22·0
25	16·2	0·0068	**0·31**			16·8	0·0061	310	20·7	20·9
40	10·75	0·0087	**0·33**			11·6	0·0078	420	19·5	20·0
55	6·0	0·0109	**0·33**			6·7	0·0100	1230	14·5	17·5
	Nullversuch: $+\frac{1}{\infty}\,NaOH$								$+\frac{1}{\infty}\,NaOH$	
0	23·4			23·35		23·4		0	23·5	
30	21·2	0·00143	0·073	21·6	0·00113	21·5	0·00123	50	23·1	
180	14·2	0·00121	0·051	15·3	0·00102	15·0	0·00107	90	22·9	
240	11·7	0·00125	0·044	12·1	0·00119	12·2	0·00118	310	22·4	
300	10·2	0·00123	0·044	10·5	0·00122	10·7	0·00122	550	21·2	
								1380	17·3	

anderen Natronpräparat in Tabelle 13 unter scheinbar denselben Umständen noch lange nicht bis zur Hälfte vorgeschritten. Auch stimmen oft Parallelversuche mit demselben Natronpräparat nicht gut überein.

Wir haben aber in Tabelle 6a bereits gesehen, wie geringe Spuren von Mangan merkliche Katalyse bewirken können, und so können wir wohl mit Tammann die verschiedene Wirkung verschiedener Natronlaugen gleicher Konzentration auf Unterschiede in ihren katalytisch wirksamen Verunreinigungen zurückführen. Die Wirkung dieser Verunreinigungen beginnt aber offenbar bei genügendem Platinzusatz gegenüber der Wirkung dieses Katalysators nach Gleichung (1) zu verschwinden, und so kommt es, dass bei Platinzusatz die Geschwindigkeiten wenigstens der Grössenordnung nach in Tabelle 12 und 13 besser übereinstimmen. (Ihre Unterschiede rühren zudem wahrscheinlich auch von dem verschiedenen Alter des Platinpräparates her.) Doch kommen auch hier noch erhebliche Abweichungen zwischen den Parallelversuchen vor. Wir sehen aber schon aus Tabelle 6a und später aus Tabelle 6b, dass eben hier in alkalischer Lösung die Störungen durch katalytische Verunreinigungen viel grösser sind, als in saurer und neutraler Lösung. Im allgemeinen aber ist mit derselben gleich alten Platinmenge und mit demselben Alkalipräparate die Übereinstimmung zwischen den drei Parallelversuchen (1, 2, 3) noch leidlich genug, um einige allgemeine Schlüsse aus Tabelle 12 und 13 zu ziehen und namentlich die Platinwirkung auch hier mit derjenigen der organischen Fermente zu vergleichen.

Zunächst sehen wir, dass durch den Zusatz von **verdünntem** Alkali die Wirkung des Platins ganz erheblich gesteigert werden kann. Nach Tabelle 13 sinkt z. B. die Zeit, die für 50 % Zersetzung unter sonst gleichen Umständen nötig ist, von 255 Minuten (im Nullversuch) durch Zusatz von $^1/_{32}$ *NaOH* auf 22 Minuten. Ähnliches ist auch aus Tabelle 12 zu ersehen. Ganz analog hat Jacobson beobachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher organische Fermente wie Pankreas-, Malz-, Emulsinferment das Wasserstoffsuperoxyd katalysieren, durch Zusatz von geringen Mengen Alkali ganz bedeutend gesteigert wird.

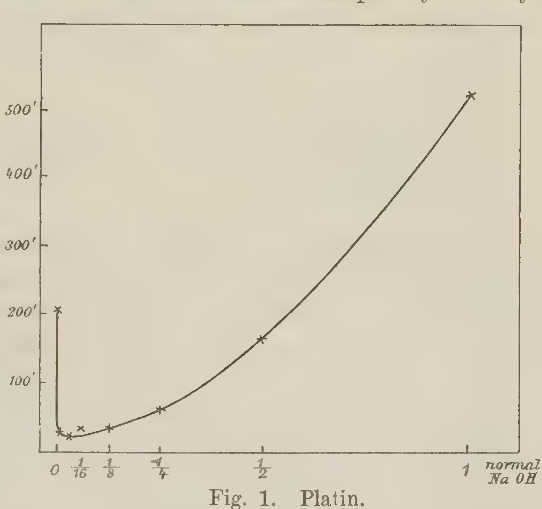


Fig. 1. Platin.

Das Geschwindigkeitsmaximum: Doch steigt die Geschwindigkeit bei konstanter Platinmenge in unseren Versuchen nicht unbegrenzt bei vermehrtem Alkalizusatz, sondern sie geht dabei durch ein Maximum[1]). Dies hat schon Tammann für spurenhaft verunreinigte Alkalien, freilich ohne nähere Zahlenbelege, angegeben. Die Erscheinung des Maximums der Geschwindigkeit ist in unseren beiden Versuchsreihen der Tabellen 12 u. 13 gleich deutlich und ungefähr in denselben Konzentrationsgebieten. Zur Erläuterung seien die Zeiten angegeben, welche 50 % der Umsetzung bei gleicher Platin-, aber bei verschiedener *NaOH*-Konzentration in Tabelle 13 entsprechen:

Natronmenge	$\frac{1}{\infty}$	$^1/_{512}$-	$^1/_{256}$-	$^1/_{128}$-	$^1/_{64}$-	$^1/_{32}$-	$^1/_{16}$-	$^1/_8$-	$^1/_4$-	$^1/_2$-	1-n.
Zeit in Min. für 50 % Umsetzung	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

Diese Zahlen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt mit den Zeiten als Ordinaten und den *NaOH*-Konzentrationen als Abscissen. Wir sehen aus unseren Zahlen aber auch das überraschende Resultat, dass in konzentriertem reinen Alkali (1-norm.) das Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Nach einigen Vorversuchen scheint auch bei der katalytischen Wirkung konstanter CuO_2-Mengen bei steigendem Alkalizusatz ein solches Maximum aufzutreten.

erstens ebenso stabil ist, wie in neutraler Lösung (vergl. Nullversuch ohne Platin Tabelle 13), und dass in Gegenwart solcher **grösserer** Alkalimengen die Wirkung des Platins sogar erheblich kleiner ist, als in neutraler Lösung (vgl. Nullversuch mit Platin, Tabelle 13).

Wir haben diese Erscheinung festgestellt, ehe uns noch der überraschend analoge Gang bei Jacobsons Versuchen mit den organischen Fermenten und H_2O_2 bekannt war. Aus der schönen Arbeit von Herrn Jacobson[1]) geben wir hier folgende Zahlen für die Zeiten gleicher H_2O_2-Zersetzung (170 ccm O_2) durch gleiche Mengen Emulsinferment bei variabler Alkalimenge tabellarisch und graphisch (Fig. 2) wieder:

Kalimenge	$\frac{1}{\infty}$	$^1/_{130}$-	$^1/_{70}$-	$^1/_{40}$-	$^1/_{30}$-	$^1/_{25}$-n.
Zeit in Minuten für 170 ccm Sauerstoffentwickelung	30	3	6	15	20	viel grösser als 30

Man sieht also auch bei den organischen Fermenten (bei Pankreas- und Malzferment ist von Jacobson das Gleiche konstatiert) wie bei der Platinwirkung ein deutlich ausgesprochenes Geschwindigkeitsmaximum der H_2O_2-Zersetzung bei steigenden Alkalimengen und ebenso die Erscheinung, dass durch kleine Alkalimengen die Wirkung des Fermentes, wie gesagt, sehr stark gesteigert, durch grössere Alkalimengen aber schliesslich gehemmt wird. Die Analogie der Fig. 1 für Platin und der Fig. 2 für Emulsin springt sofort in die Augen. Bei den organischen Fermenten wissen wir, dass sie von grossen Alkalimengen zerstört werden, nach unserer Erfahrung wird das kolloidale Platin durch grosse Alkalimenge wie durch jeden Elektrolyten ausgefällt, allerdings viel langsamer als durch Säuren und Salze.

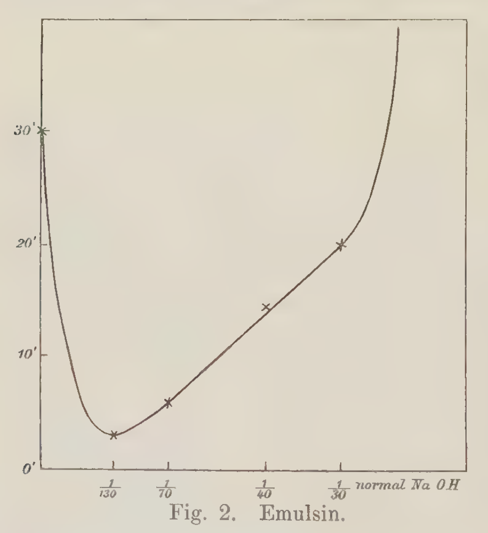


Fig. 2. Emulsin.

Andererseits ist bekannt, dass verdünnte Alkalien den kolloidalen Zustand besonders fördern (quellend wirken), und so könnte man daran

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16,** 349. Dissert. Berlin 1891, S. 15.

denken, die starke Erhöhung der katalytischen Wirkung von kolloidalem Platin und von organischen kolloidalen Fermenten durch geringen Alkalizusatz dem quellenden Einflusse derselben zuzuschreiben oder der Zurückdrängung der *H*-Jonen, welche ja bekanntlich meistens Sedimentierung [1]) und Koagulation der Kolloide bewirken können.

Es ist bei den organischen Fermenten eine häufige und bekannte Erscheinung, dass auch ihre andere katalytische und spezifische Fermentwirkung, wie die Inversion des Rohrzuckers durch Invertin, von geringen *H*- oder *OH*-Ionenzusätzen befördert wird. Wie die H_2O_2-Katalyse der Fermente durch geringen Alkalizusatz, so wird auch die katalytische Wirkung des Invertins auf die Rohrzuckerinversion [2]) durch geringe Zusätze von Schwefelsäure erhöht, geht bei weiterem Säurezusatz durch ein Maximum und wird bei noch grösseren Schwefelsäuremengen sogar erheblich kleiner, als ohne Säurezusatz. Dies ist durch die bekannte Untersuchung von

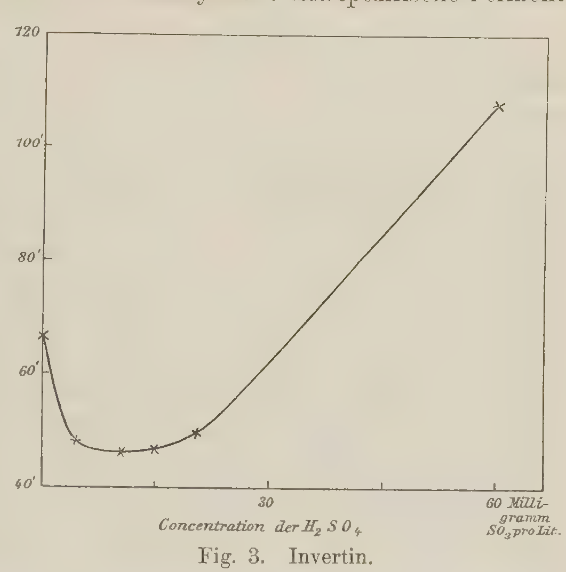


Fig. 3. Invertin.

[1]) Vergl. Bodländer, Diese Zeitschr. **12**, 685; Barus u. Schneider, ibid. **8**, 286; Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 952; Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie **56**, 241.

[2]) Es scheint auffallend, dass hier die $H^{\cdot}$-Ionen gerade diejenige Fermentwirkung, nämlich die Zuckerinversion, erhöhen, welche von diesen Ionen auch allein in konzentrierteren Säurelösungen beschleunigt wird. Demnach scheinen sich auch hier wie bei Price (diese Zeitschr. **27**, 499) die Wirkungen zweier Katalysatoren nicht einfach zu addieren, sondern gegenseitig bedeutend zu verstärken. Ausserdem kann der gegensätzliche Einfluss der sauren und der alkalischen Reaktion auch auf der Zugehörigkeit der Fermente zu den Eiweisskörpern, also zu den amphoteren Stoffen (vergl. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 34), beruhen, die in sauren Lösungen die Rolle von Basen, in alkalischen Lösungen die Rolle von Säuren spielen (vergl. Hardy, Journ. of Physiology **24**, 297). Übrigens ist die Säurekonzentration, bei der das diastatische Wirkungsmaximum auftritt, eine deutliche Funktion der Affinitätsgrösse der angewandten Säure. Vergl. z. B. Duclaux, Traité de Microbiologie II. S. 241.

O'Sullivan und Tompson[1]) nachgewiesen, der wir die folgenden Zahlen und Fig. 3 entnehmen:

Schwefelsäuremenge	0	0·5	1·0	1·5	2·0	6·0
	SO_3 in 100 Teilen					
Zeit in Min. für gleiche Inversion	66	48	46	47	50	108

Man sieht also, dass auch diese spezifische Fermentwirkung ein ganz analoges Maximum bei steigendem Säurezusatz zeigt, wie die H_2O_2-Katalyse durch Platin oder Fermente bei steigendem Alkalizusatz. Die Analogie der Fig. 3 mit den Figuren 1 und 2 ist sehr auffallend.

In alkalischer Lösung hat sich bisher eine allgemeine kinetische Gleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht finden lassen. Wie wir aus Tabelle 12 und 13 ersehen, steigt bei sämtlichen Versuchen mit Alkali die Konstante k_1 erster Ordnung mit zunehmender Umsetzung ganz bedeutend und zwar schneller in den verdünnten Alkalilösungen als in den konzentrierten. Dieser Misserfolg darf uns, wie erwähnt, nicht befremden, da wir bereits seine Ursache kennen:

Im Gegensatz zu neutralen und sauren Lösungen ist nämlich, wie auf Seite 294 bewiesen wurde, das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu einem grossen Bruchteil in einem anderen Zustande, d. h. chemisch gebunden. Wie gross dieser Bruchteil ist, lässt sich vorderhand nur schätzen, wie schnell derselbe sich aber während der Zersetzungsreaktion ändert, wird sich erst dann quantitativ vorausberechnen lassen, wenn Herr Calvert die Isotherme des hydrolytischen Zerfalls der Wasserstoffsuperoxydsalze bestimmt haben wird, womit er jetzt beschäftigt ist. Wir werden dann für das Symbol $c_{H_2O_2}$ in den kinetischen Gleichungen (S. 293) eine Funktion des Permanganattitres und der Alkalimenge einzuführen haben.

Schon jetzt scheint sich zu ergeben, dass das chemisch an Alkalien gebundene Wasserstoffsuperoxyd beständiger ist als das frei gelöste. Dafür spricht die grosse Stabilität des Wasserstoffsuperoxyds, wenn wir (wie in Tabelle 13 beim ersten Versuch) die Menge des hydrolytisch aus seinem Alkalisalze abgespaltenen freien Wasserstoffsuperoxyds durch einen grossen Alkaliüberschuss sehr weit zurückgedrängt haben, also nahezu alles H_2O_2 als Alkalisalz, d. h. wahrscheinlich als Anion (ev. auch als Kation $\overset{III}{NaO}\cdot$) vorhanden ist. Dementsprechend müssen auch die

[1]) Journ. of chem. Soc. Trans. **57**, 857, Tabelle 13. Duclaux, Traité de Microbiologie II. S. 233—257. Kjeldahl, Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. I. 1881.

Konstanten erster Ordnung, wie wir es thatsächlich finden, mit fortschreitender Reaktion ansteigen, da hierbei durch zunehmende Hydrolyse[1]) des H_2O_2-Alkalisalzes der prozentische Bruchteil von freiem und sich schneller zersetzenden H_2O_2 zunimmt. Auch Gleichungen von zweiter, dritter und $^1/_2$-Ordnung bewährten sich in Tabelle 12 und 13 nicht, dagegen tritt in diesen zuweilen eine ziemliche, aber nicht allgemeine Übereinstimmung mit der Gleichung:

$$\frac{x}{t} = k_0 \quad \text{also} \quad \frac{dx}{dt} = k_0$$

hervor, die wir die Gleichung nullter Ordnung nennen wollen. Dieselbe sagt aus, dass bei konstanter Platinmenge die umgesetzte Wasserstoffsuperoxydmenge einfach proportional der Zeit ist, also die Reaktion durch eine gerade Linie mit x und t als Koordinaten dargestellt wird. Bei gewissen Alkalikonzentrationen ist diese Gleichung von den Versuchen auffallend gut erfüllt (vergl. Tabelle 12 und 13) und erinnert dann an die Wirkung der Hefe auf Traubenzucker, die nach Tammann[2]) einen geradlinigen Verlauf zeigt und an die Versuche von Duclaux[3]) und Dubourg, nach welchen die durch gewisse diastatische Fermente pro Zeiteinheit umgewandelten Mengen von Zucker oder Stärke nicht von der jeweiligen Konzentration der sich umwandelnden Stoffe (wie bei der gewöhnlichen Inversion), sondern nur von der Fermentmenge abhängen. Die Gültigkeit der Beziehung $\frac{x}{t} = k_0$ ist jedoch durchaus keine allgemeine, sondern nur ein Spezialfall für gewisse Konzentrationsgebiete. Ihre allgemeine Gültigkeit würde andeuten, dass die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht in der Flüssigkeit, sondern in einer festen Phase von konstanter Konzentration mit konstanter Oberfläche oder mit relativ sehr grosser Bildungs-, resp. Lösungsgeschwindigkeit abspielt.

In alkalischer Lösung ist also bisher keine allgemeine Reaktionsformel für die Platinkatalyse des H_2O_2 gefunden worden, doch hoffen wir, Ansätze für dieselbe zu gewinnen, sobald die in dieser Mitteilung nachgewiesenen Gleichgewichte des Wasserstoffsuperoxyds mit (anorganischen) Basen[4]) quantitativ mit ihrer Isotherme bestimmt sein werden

---

[1]) Welche infolge der zunehmenden H_2O_2-Verdünnung eintritt.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 35—36.

[3]) Duclaux, Traité de Microbiologie. II. S. 137.

[4]) Auch Magnesia ist in H_2O_2 löslich. Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch 13, 121.

Kapitel X. Einfluss des Zusatzes von Elektrolyten auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Schon aus Tabelle 7 (und Tabelle 3) war ersichtlich, dass ein sehr geringer Zusatz von gewissen Elektrolyten die Wirksamkeit der Bredigschen Platinflüssigkeit merklich herabsetzen kann. So ging durch Zusatz von $^1/_{2000}$-mol. Na_2HPO_4 die Konstante $0{\cdot}4343k_1$ der H_2O_2-Katalyse in Tabelle 7

von	0·023	auf	0·015	in Protokoll	11	sofort nach Zusatz
„	0·026	„	0·016	„ „	12	nach 1 Tag nach dem Zusatz
„	0·022	„	0·013	„ „	13	„ 2 Tagen nach dem Zusatz
„	0·022	„	0.011	„ „	15	„ 5 „ „ „ „

Wir sehen aber auch, dass die schwächende Wirkung des Zusatzes sehr langsam verläuft, und ihr Fortgang noch nach 5 Tagen merklich ist. Diesem zeitlichen Verlaufe der schwächenden Wirkung von Elektrolytzusätzen sind wir öfters begegnet (er erinnert an das langsame und zeitliche Unwirksamwerden der organischen Fermentlösungen [1]), und er dürfte daher rühren, dass die Kolloïde und daher auch unsere Platinflüssigkeit durch Elektrolytzusätze sedimentiert werden (vergl. Seite 268), sozusagen zu „schrumpfen" beginnen und damit ihre wirksame Oberfläche unter schliesslicher Ausflockung verkleinern. Es ist bereits bekannt, dass insbesondere $H^{\cdot}$-Ionen dieses Fällungs- und Koagulationsvermögen besitzen [2]). Die folgende Tabelle 14 enthält für den Einfluss dieses Phänomens ein drastisches Beispiel in der Wirkung eines Zusatzes von verdünnter Salzsäure zur Platinflüssigkeit vor der Vermischung mit der H_2O_2-Lösung.

Aus Tabelle 14 ersieht man ganz deutlich, dass durch den Zusatz von $^1/_{50}HCl$ die Wirkung des Platins und damit die Konstante $0{\cdot}4343k_1$ nach 18 Stunden von 0·023 auf 0·0020 also auf weniger als den zehnten Teil herabgesunken ist [3]).

---

[1]) Vergl. Tammann, diese Zeitschr. **18**, 429.

[2]) Bodländer, Barus u. Schneider, Lottermoser l. c. Im Gegensatz hierzu besitzen die OH'-Ionen oft ein auffallendes Quellungsvermögen auf Kolloide (z. B. auf Stärke). Sie sind also entweder besonders befähigt zur Oberflächenentwickelung, oder sie wirken nur dadurch, dass sie die viel stärker koagulierenden $H^{\cdot}$-Ionen zurückdrängen. Litteratur über Quellung und Schrumpfung vgl. Th. Körner, Beil. z. Jahresber. der D. Gerberschule. Freiberg, 1898/99.

[3]) Dabei war die Lösung über Nacht schliesslich entfärbt, doch war die Platinmenge zu klein, um mit blossem Auge als Flocken wahrgenommen zu werden. Vielleicht auch ist ein Teil des Platins von der Säure aufgelöst worden.

Tabelle 14.

Protokoll Nr. 71. Platin Nr. 6 war 5 Tage alt.

Stets $^1/_{50}\,H_2O_2$ Nr. 7. $+\,^1/_{32000}\,Pt$ Nr. 6 $+\,^1/_{50}\,HCl$.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.	
Konzentrationen wie oben angegeben, aber ohne Säure (Nullversuch):				
0	20·5		20·2	
4	16·9	0·021	16·55	0·022
10	12·3	0·022	11·9	0·023
20	6·4	0·025	6·3	0·025
Platin war mit *HCl* gemischt und sofort nach der Mischung benutzt:				
0	19·0		19·9	
15	16·9	0·0034	16·7	0·0036
30	15·2	0·0032	15·0	0·0034
60	12·8	0·0029	12·5	0·0034
90	10·9	0·0027	10·3	0·0030
120	9·2	0·0026	8·5	0·0029
150	8·3	0·0020	7·2	0·0023
Platin hatte vor der Reaktion 2 Stunden mit *HCl* gemischt gestanden:				
0	18·3		18·25	
30	14·8	0·0031	15·2	0·0030
60	12·4	0·0028	12·9	0·0025
120	9·4	0·0024	9·4	0·0024
180	6·2	0·0024	7·0	0·0023
Platin hatte vor der Reaktion 4 Stunden mit *HCl* gemischt gestanden:				
0	18·1		18·05	
30	15·4	0·0023	15·1	0·0021
60	12·9	0·0025	13·0	0·0024
120	9·3	0·0024	9·1	0·0025
150	8·0	0·0024	7·9	0·0024
Platin hatte vor der Reaktion 18 Stunden mit *HCl* gemischt gestanden:				
0	18·7		18·7	
30	16·3	0·0020	16·7	0·0017
60	14·4	0·0019	14·4	0·0019
120	10·7	0·0020	10·9	0·0020
180	7·1	0·0023	7·9	0·0021

Die Abnahme der katalytischen Wirkung tritt aber in verhältnismässig langsamem Tempo ein. So war die Konstante sofort nach der Mischung von 0·023 erst auf 0·0035 gesunken, und noch während der Reaktion mit H_2O_2 ist eine deutliche Abnahme dieses Wertes (auf 0·0020) zu erkennen, die auch noch nach 2 Stunden nicht ganz beendet ist. Erst nach 4 bis 18 Stunden ändert sich die Konstante durch den *HCl*-Zusatz langsam genug, so dass sie nunmehr während der relativ kürzeren Dauer der H_2O_2-Katalyse ziemlich konstant erscheint. Wir haben dieses Verhalten der Platinflüssigkeit auch durch eine zweite Versuchsreihe wie in Tabelle 14 nochmals bestätigt (Protokoll 70), sehen aber aus Platzmangel von der Wiedergabe derselben ab.

Auch bei den organischen Fermenten drückt Zugabe von Salzsäure die zersetzende Wirkung dieser Stoffe auf Wasserstoffsuperoxyd ganz erheblich herunter. Dasselbe Zersetzungsstadium des H_2O_2, welches von reinem Emulsin nach Jacobson[1]) nach 10 Minuten bewirkt wurde, trat bei Zusatz von $^1/_{180}$-norm. HCl zu derselben Mischung erst nach 60 Minuten ein. Ähnliches konstatierte Jacobson auch für Pankreas- und Diastaseferment. Indessen muss erwähnt werden, dass nach Jacobson mit der Wirkung der organischen Fermente auf H_2O_2 nicht immer gleichzeitig auch die andere spezifische Wirkung der betreffenden Fermente auf Amygdalin, Stärke etc. verloren geht.

Wie die Salzsäure, so vermindert auch Salpetersäure die katalytische Wirkung der Platinflüssigkeit, was durch Tabelle 15 bewiesen wird, aber viel weniger, als Salzsäure unter gleichen Umständen.

Tabelle 15.

Protokoll Nr. 28. Platin Nr. 4 war 10 Tage alt und filtriert.
Stets $^1/_{44}\,H_2O_2$ Nr. 5 + $^1/_{19650}\,Pt$ Nr. 4.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.	
Konzentrationen oben angegeben, aber ohne Säure (Nullversuch):				
0	22·9		23·1	
5	18·9	0·0167	19·5	0·0147
10	15·3	0·0175	16·0	0·0159
15	12·4	0·0177	13·3	0·0170
20	9·9	0·0181	10·9	0·0163
25	8·1	0·0180	8·9	0·0165
30	6·6	0·0180	7·3	0·0167
Konzentrationen wie oben. + $^1/_{100}\,HNO_3$:				
0	23·2		23·1	
10	18·2	0·0105	18·0	0·0108
20	14·0	0·0110	13·9	0·0110
30	11·0	0·0108	11·15	0·0106
40	8·5	0·0109	8·7	0·0108
50	6·7	0·0108	6·95	0·0104
Konzentrationen wie oben. + $^1/_{100}\,HCl$:				
0	23·5		23·6	
10	22·7	0·00151	22·6	0·00188
20	22·0	0·00144	21·85	0·00167
30	21·4	0·00136	20·9	0·00176
40	20·8	0·00132	20·1	0·00177
60	19·1	0·00150	18·6	0·00172
130	15·1	0·00147	14·4	0·00165
250	10·5	0·00140	8·9	0·00170

Wir sehen also, dass die Säuren bei gleicher $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration (wie $^1/_{100}\,HCl$ und $^1/_{100}\,HNO_3$ in Tabelle 15) durchaus nicht gleiche

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 351.

Wirkung haben, sondern jede Säure einen spezifischen Wirkungsgrad besitzt[1]). Das gleiche Bild wie bei HNO_3 ergiebt sich aus Versuchen mit Schwefelsäure:

Tabelle 16.

Protokoll Nr. 22. Platin Nr. 4 war 7 Tage alt.

Stets $^1/_{45} H_2O_2$ Nr. 5 + $^1/_{19650} Pt$ Nr. 4.

t	$a-x$ (1.)	$0{\cdot}4343\, k_1$ (1.)	$a-x$ (2.)	$0{\cdot}4343\, k_1$ (2.)
Konzentrationen wie oben, aber ohne Schwefelsäure (Nullversuch):				
0	22·4		23·3	
5	17·0	0·0240	17·3	0·0252
10	12·8	0·0243	12·3	0·0278
15	9·8	0·0239	9·4	0·0263
20	7·1	0·0249	6·4	0·0281
Konzentrationen wie oben + $^1/_{200} H_2SO_4$:				
0	23·0		22·9	
10	15·3	0·0177	14·2	0·0207
20	10·9	0·0162	9·4	0·0193
30	8·3	0·0144	6·8	0·0176
40	6·4	0·0139	4·3	0·0181

Ganz ähnlich wie die Salzsäure hat nach Tabelle 17 auch das Chlorkalium eine abschwächende Wirkung auf das Platin, und ebenso wie durch Salzsäure braucht diese schwächende Zustandsänderung des Platins eine gewisse Zeit von mehreren Stunden zu ihrer Vollendung. Auch hier war nach Ablauf von ca. 17 Stunden die Platinlösung entfärbt, und nach dieser Zeit divergierten die beiden Parallelversuche sehr stark wahrscheinlich infolge ungleicher Verteilung der nunmehr ausgeschiedenen mikroskopischen Flocken.

Tabelle 17.

Protokoll Nr. 74. Platin Nr. 7. 2 Tage alt.

Stets $^1/_{52} H_2O_2$ Nr. 7 + $^1/_{30000} Pt$ Nr. 7 + $^1/_{100} KCl$.

t	$a-x$ (1.)	$0{\cdot}4343\, k_1$ (1.)	$a-x$ (2.)	$0{\cdot}4343\, k_1$ (2.)
Konzentrationen wie oben, aber ohne KCl (Nullversuch):				
0	20·1		19·8	
4	13·7	0·042	13·2	0·044
8	9·0	0·044	8·7	0·045
12	5·6	0·046	5·8	0·046
18	3·0	0·046	2·9	0·046

[1]) Bei der Wirkung der Säuren auf Diastasen sagt Duclaux: „Chaque acide a ses allures spéciales, sa façon d'activer l'effet de la diastase, sa façon de la détruire". Traité de Microbiologie II. S. 253. Dieser Satz erklärt aber auch, warum Sjöqvist für die Pepsinwirkung keine Proportionalität zum H-Ionengehalt der zugesetzten Säure erhalten hat, da hier wahrscheinlich wie oben beim Platin auch das Anion in Betracht kommt.

Tabelle 17 (Fortsetzung).

t	1. $a-x$	1. $0{\cdot}4343\,k_1$	2. $a-x$	2. $0{\cdot}4343\,k_1$
Platin hatte vor der Reaktion 2 Stunden mit dem Chlorkalium gestanden:				
0	19·0		18·9	
8	14·1	0·0162	14·2	0·0155
16	10·4	0·0157	10·9	0·0133
24	7·5	0·0168	8·1	0·0153
32	5·5	0·0137	6·3	0·0149
Platin hatte vor der Reaktion 17 Stunden mit dem Chlorkalium gestanden:				
0	15·8		15·8	
10	13·0	0·0085	12·5	0·0102
30	11·1	0·0051	8·6	0·0088
45	9·7	0·0047	5·8	0·0097
60	8·0	0·0049	4·5	0·0091

Tabelle 18.

Protokolle Nr. 52 und 53. $^1/_{300000}\,Pt$ Nr. 6 (3 Tage alt).
$+\,^1/_{48}\,H_2O_2$ Nr. 6.

t	1. $a-x$	1. $0{\cdot}4343\,k_1$	2. $a-x$	2. $0{\cdot}4343\,k_1$	3. $a-x$	3. $0{\cdot}4343\,k_1$
Konzentrationen wie oben, aber ohne $NaOH$ (Nullversuch):						
0	21·3		21·3		21·2	
10	20·7	0·00124	20·5	0·00166	20·45	0·00158
30	18·9	0·00173	18·9	0·00173	18·9	0·00166
60	16·7	0·00176	16·8	0·00172	16·8	0·00168
100	14·0	0·00183	14·5	0·00167	14·2	0·00174
135	12·3	0·00174	12·7	0·00166	12·4	0·00164
290	7·3	0·00160	7·7	0·00152	7·3	0·00160
Konzentration wie oben: $+\,^1/_{50}\,NaOH$, welches 18 Stunden vor dem Gebrauch zur Platinflüssigkeit gegeben worden war.						
0	20·7		20·4		20·6	
6	17·0	0·0182	16·85	0·0177	17·0	0·0178
14	11·8	0·0174	11·7	0·0172	12·4	0·0157
25	7·3	0·0181	7·3	0·0179	8·3	0·0158
Konzentration wie oben: $+\,^1/_{50}\,NaOH$, welches 40 Stunden vor dem Gebrauch zur Platinflüssigkeit gegeben worden war.						
0	19·9		19·7		19·9	
10	16·5	0·0081	16·6	0·0074	16·4	0·0084
20	13·0	0·0092	13·6	0·0081	13·0	0·0087
30	10·4	0·0094	10·8	0·0087	10·0	0·0100
40	7·8	0·0101	8·4	0·0093	7·6	0·0104
50	5·7	0·0109	6·5	0·0096	5·6	0·0110

In ähnlicher Weise haben wir in weiteren der Kürze wegen hier fortgelassenen Versuchen (Protokoll 18) festgestellt, dass auch $^1/_{1000}\,NaCl$ eine deutlich schwächende Wirkung auf das Platin ausübt, die allerdings geringer ist, als die einer gleich konzentrierten Salzsäure. Ebenso

fand Herr Jacobson[1]) ganz analog, dass Chlorkalium und Chlornatrium auch die Wirkung des Emulsins und des Pankreasfermentes auf Wasserstoffsuperoxyd verzögern. Sogar Natronlauge, welche sonst häufig im allgemeinen nach Kapitel IX die *Pt*-Katalyse beschleunigt, fällt als Elektrolyt bei längerem Stehen das Platin aus. Dementsprechend haben wir auch in Tabelle 18 feststellen können, dass Platin zwar bei Zusatz von $^1/_{50}\,NaOH$ seine Konstante k_1 auf ungefähr das Zehnfache erhöht, dass diese Erhöhung aber bei längerem Stehen (22 Stunden) der Platinflüssigkeit in Gegenwart des Natronzusatzes allmählich zurückgeht[2]).

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass der Einfluss der elektrolytischen Zusätze auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds nicht immer so einfach ist, wie er in den Tabellen 14—18 erscheint. So übte z. B. der Zusatz von $^1/_{200}\,K_2SO_4$ und ebenso von $^1/_{100}\,KNO_3$ auf die Aktivität eines bereits mit $^1/_{2000}\,Na_2HPO_4$ „vergifteten" Platinpräparates (im Gegensatz zur erheblichen Wirkung von $^1/_{100}\,KCl$) kaum einen merklichen Einfluss aus. Dagegen wurde der Einfluss dieser Salze unter denselben Umständen ganz erheblich, als wir sie in grösserer, $^1/_2$-normaler Konzentration anwandten, und zwar war er dann merkwürdiger Weise ein beschleunigender, besonders stark bei K_2SO_4. Ohne Platin aber wirkten dieselben Salze auch in $^1/_2$-normaler Konzentration bei 25° kaum merklich auf H_2O_2 ein, was mit den Angaben Springs (l. c.) für KNO_3 übereinstimmt. Die steigernde Wirkung des Kaliumsulfats auf die katalytische Wirkung des Platins erinnert lebhaft an ein gleiches Resultat von Jacobson[3]) bei Zusatz von 4% K_2SO_4 zum Gemisch von Pankreasferment und H_2O_2, sowie an die Beobachtung von Arrhenius, dass dasselbe Salz auch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat[4]) erhöht, und an eine analoge demnächst erscheinende Beobachtung von Kelichen. Nach Spring bewirken übrigens auch solche konzentrierte Salzlösungen allein bei höherer Temperatur (65°) eine merkliche Zersetzung einer ziemlich konzentrierten H_2O_2-Lösung, doch bedarf die Frage nach dem Einfluss solcher Salzzusätze auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds mit und ohne Katalysator noch weiterer eingehender Studien namentlich auch mit Rücksicht auf die Adsorption solcher Salze und der Gase durch Kolloide und auf die fällende Wirkung elektrolytischer und anderer Zusätze.

---

[1]) Loc. cit. S. 353—354.

[2]) Die Unveränderlichkeit der Natronlauge während dieser Zeit wurde durch das Konstantbleiben ihrer elektrischen Leitfähigkeit festgestellt.

[3]) Loc. cit. S. 357.

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 131.

Es ist übrigens nicht ohne Interesse, dass bereits Graham[1]) in Bezug auf Absorptionserscheinungen das dem Platin katalytisch so analoge Palladium ein „kolloidales Metall" nennt wegen der Vieldeutigkeit seiner Absorptionsfähigkeit als Funktion seiner Zustände.

Kapitel XI. Einfluss der Platinkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie bereits auf Seite 275 gezeigt und aus allen Versuchen ersichtlich ist, wächst die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = k_{Pt}$ mit der Menge des zugesetzten Platins. Man muss aber nach den Erfahrungen der vorstehenden Kapitel schon von vornherein erwarten, dass diese Konstante unter sonst gleichen Umständen bei verschiedenen Platinpräparaten trotz gleicher Platinkonzentration nicht immer gleich zu sein braucht, denn wie wir gesehen haben, hängt der Zustand und damit die Wirkung des kolloidalen Platins gerade wie bei den organischen Fermentlösungen[2]) merklich von ihrer Darstellung, Vorgeschichte, ihrem Alter etc. ab und ändert sich namentlich in Gegenwart von Elektrolyten mit merklicher Geschwindigkeit. Die Grössenordnung der Wirksamkeit bleibt allerdings bei verschiedenen Platinpräparaten derselben Konzentration annähernd dieselbe.

Dagegen erhält man mit demselben Platinpräparat in verschiedenen Versuchen unter gleichen Umständen dieselben Konstanten k_1, wie die meist befriedigende Übereinstimmung unserer Parallelversuche 1, 2, 3 in den verschiedenen Tabellen beweist. Wir können daher auch durch Messung zu ermitteln versuchen, wie sich bei Anwendung eines und desselben Platinpräparates die Konstante k_1 unter sonst gleichen Umständen mit der Verdünnung des Platins ändert. Dies ist uns in den Versuchen der folgenden Tabellen 19a, 19b, 19c, 20 und 21a mit drei verschiedenen reinen Platinpräparaten in übereinstimmender Weise gelungen. Bei diesen Versuchen wurde die konzentrierte Platinflüssigkeit gleichzeitig auf verschiedene Volumina in bekannten Verhältnissen verdünnt und diese verdünnten Lösungen eines und desselben Platinpräparates sofort und nach längerem Stehen zur Katalyse derselben H_2O_2-Lösung angewandt. Sämtliche Versuchsreihen ergaben dieselbe Verdünnungsfunktion. Wir verwandten natürlich für jede Verdünnungsreihe ein und dasselbe Platinpräparat und verdünnten, wie immer, mit „Leitfähigkeitswasser."

[1]) Chem. News 18, 57. Hoitsema, diese Zeitschr. 17, 35.
[2]) Vergl. Tammann, diese Zeitschr. 18, 429.

Tabelle 19a.

Protokoll Nr. 39. Stets Platin Nr. 4a, 7 Tage alt.
Stets $^1/_{50}\,H_2O_2$ Nr. 5.
Die verdünnten Platinflüssigkeiten wurden sofort nach dem Verdünnen angewandt.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {}^1/_{9500}\,Pt.$			
0	18·9		18·9		18·7	
6	9·0	0·054	9·5	0·050	8·9	0·056
12	4·0	0·056	4·4	0·053	4·0	0·056
18	1·85	0·056	2·1	0·053	1·8	0·057
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}055$			
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {}^1/_{19000}\,Pt.$			
0	20·7		20·9		20·9	
14	10·8	0·20	11·4	0·019	11·1	0·020
30	5·2	0·20	5·8	0·019	5·4	0·020
45	2·8	0·19	3·05	0·019	2·8	0·019
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}019$			
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {}^1/_{38000}\,Pt.$			
0	21·3		20·9		20·3	
14	17·2	0·0066	16·9	0·0066	16·2	0·0070
30	13·6	0·0065	14·0	0·0058	12·8	0·0067
45	11·1	0·0060	11·4	0·0054	10·1	0·0066
70	8·0	0·0061	8·3	0·0057	7·1	0·0066
110	4·9	0·0058	5·2	0·0055	4·4	0·0060
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}0061$			

Tabelle 19b.

Protokoll Nr. 40. Platinpräparat und H_2O_2-Präparat und Konzentrationen waren dieselben wie in Tabelle 19a. Die verdünnten Platinflüssigkeiten hatten aber nach der Verdünnung 1 Tag gestanden, bevor sie angewandt wurden.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {}^1/_{9500}\,Pt.$			
0	19·4		18·6		18·8	
6	8·75	0·058	7·6	0·065	8·0	0·062
12	3·8	0·059	3·0	0·066	3·4	0·062
18	1·6	0·057	1·35	0·063	1·6	0·060
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}061$			
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {}^1/_{19000}\,Pt.$			
0	20·0		19·9		19·9	
15	9·9	0·020	9·7	0·021	9·6	0·021
30	4·7	0·021	4·6	0·021	4·7	0·021
45	2·5	0·020	2·3	0·021	2·4	0·021
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}021$			

Tabelle 19b (Fortsetzung).

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {^1/_{38000}}\,Pt.$			
0	20·3		20·3		20·2	
15	15·3	0·0082	15·2	0·0084	15·5	0·0077
30	12·0	0·0076	11·6	0·0081	12·2	0·0073
45	9·1	0·0077	9·05	0·0078	9·7	0·0071
60	7·25	0·0075	7·2	0·0075	7·5	0·0072

Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}0075$

Tabelle 19c.

Protokoll Nr. 41. Platinpräparat und H_2O_2-Präparat und Konzentrationen waren dieselben wie in Tabelle 19a. Die verdünnten Platinflüssigkeiten hatten aber nach der Verdünnung 3 Tage gestanden, bevor sie angewandt wurden.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {^1/_{9500}}\,Pt.$			
0	15·5		18·4		19·3	
6	6·55	0·062	7·1	0·067	8·0	0·064
12	2·9	0·061	3·0	0·066	3·2	0·065
18	1·55	0·056	1·4	0·062	1·4	0·063
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}063$			
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {^1/_{19000}}\,Pt.$			
0	20·6		20·45		20·4	
15	10·9	0·018	10·4	0·020	10·3	0·020
30	5·7	0·019	5·4	0·019	5·2	0·020
45	3·1	0·017	2·8	0·018	2·7	0·020
			Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}019$			
			$^1/_{50}\,H_2O_2 + {^1/_{38000}}\,Pt.$			
0	20·55		20·6			
15	15·9	0·0074	16·2	0·0070		
30	12·5	0·0072	12·9	0·0068		
45	9·9	0·0070	10·2	0·0068		

Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}0070$

Tabelle 20.

Protokoll Nr. 46. Stets Platin Nr. 5, 3 Tage alt.
Stets $^1/_{39}\,H_2O_2$ Nr. 5.
Die verdünnten Platinflüssigkeiten wurden sofort nach dem Verdünnen angewandt.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
			$^1/_{39}\,H_2O_2 + {^1/_{9500}}\,Pt.$			
0	26·0		25·6		24·6	
6	12·6	0·052	13·3	0·047	11·6	0·056
12	5·5	0·056	6·3	0·051	5·3	0·056
18	2·3	0·059	3·0	0·052	2·0	0·061

Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}054$

Tabelle 20 (Fortsetzung).

t	$a-x$	$0.4343\,k_1$	$a-x$	$0.4343\,k_1$	$a-x$	$0.4343\,k_1$
	1.		2		3.	
			$^1/_{39}H_2O_2 + ^1/_{19000}Pt.$			
0	25·8		26·1		25·8	
15	12·6	0·021	13·4	0·019	12·6	0·021
30	5·3	0·023	5·9	0·022	5·3	0·023
45	2·0	0·025	2·6	0·022	2·0	0·025
			Mittelwert: $0.4343\,k_1 = 0.022$			
			$^1/_{39}H_2O_2 + ^1/_{38000}Pt.$			
0	26·8		26·4		26·5	
15	19·5	0 0092	19·8	0·0083	20·6	0·0075
30	14·9	0·0085	14·9	0·0083	15·9	0·0074
45	11·0	0·0086	10·9	0·0085	12·3	0·0074
60	7·9	0·0088	8·0	0·0086	9·8	0·0072
			Mittelwert: $0.4343\,k_1 = 0.0082$			

Aus den Mittelwerten obiger Tabellen 19—20 ist nun sofort folgende Regelmässigkeit ersichtlich:

Vermindert man die Konzentration des Platins in geometrischer Progression (2 : 1), so sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante k_1 der H_2O_2-Katalyse in geometrischer Progression, aber mit einem anderen Quotienten (ungefähr 3 : 1).

Dies lässt sich durch folgende empirische Formel ausdrücken:

$$\frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\ln c_1 - \ln c_2} = b. \qquad (15)$$

oder:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^b, \qquad (15\,a)$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen zugehörigen Platinkonzentrationen c_1 und c_2 bedeuten. b ist eine Konstante, welche nach unseren ersten Versuchen von der Natur des Platinpräparates abzuhängen scheint. Wir erhalten so für b in den Tabellen 19a, b, c den Wert 1·59 und in Tabelle 20 mit einem anderen Platinpräparate den Wert 1·33. Die folgende Tabelle 21 bestätigt die genügende Übereinstimmung obiger Formel[1]) mit der Erfahrung:

[1]) Diese Formel (15) und (15a) erinnert lebhaft an die bekannte adiabatische Gleichung für die Druck-Volumfunktion (vgl. Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. 92—93). Wollte jemand die kolloidalen Lösungen als ein atomistisches Strukturmodell auffassen, so würde ihm vielleicht auch der Zahlenwert 1·6 für unsere Konstante b auffallen, welche dem hier formell analogen Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Quecksilber auffallend nahe liegt. Auch der unlängst von Schükarew (diese

Tabelle 21.

aus Tabelle 19a	$^1/_{9500}\,Pt$	$^1/_{19000}\,Pt$	$^1/_{39000}\,Pt$
b = 1·59 für Platin Nr. 4a.			
k berechnet	—	0·018	0·0061
k gefunden	0·055	0·019	0·0061
aus Tabelle 19b			
k berechnet	—	0·020	0·0068
k gefunden	0·061	0·021	0·0075
aus Tabelle 19c			
k berechnet	—	0·021	0·0070
k gefunden	0·063	0·019	0·0070
b = 1·33 für Platin Nr. 5.			
aus Tabelle 20			
k berechnet	—	0·022	0·0086
k gefunden	0·054	0·022	0·0082

Auf unsere Veranlassung hat Herr K. Ikeda im hiesigen Institute die Freundlichkeit gehabt, obige Formel (15a) auch für ein grösseres Konzentrationsgebiet und mit einem dritten *Pt*-Präparat nachzuprüfen. Er hat dabei folgende schöne Bestätigung derselben erhalten:

Tabelle 21a.

Pt-Konzentration	$0{\cdot}4343\,k_1$ beob.	$0{\cdot}4343\,k_1$ ber.
$32 \times 0{\cdot}88 \times 10^{-6}$	0·115	0·115
24 „	0·072	0·074
16 „	0·040	0·039
12 „	0·024	0·024
6 „	0·0084	0·0082
4 „	0·0046	0·0043
3 „	0·0027	0·0027

Die Konstante b ergab sich bei dieser Versuchsreihe zu 1·58, also fast genau so gross wie in Tabelle 21 für Platin Nr. 4a. Sie scheint somit nicht allzusehr bei verschiedenen Präparaten verschieden zu sein und vielleicht eher von den Wasserverunreinigungen etwas abzuhängen. Übrigens sind die in zwei unabhängigen Versuchsreihen gefundenen Zahlen 1·59 und 1·58 auffallend nahe gleich $\frac{\pi}{2}$.

Zeitschr. **29**, 728) gegebenen Verdünnungsformel für Elektrolyte ist unsere Gleichung (15) formell analog. Führt man übrigens in obige Formel (15a) die Zahl z der in der Flächeneinheit vorhandenen Platinteilchen $z = c^{2/3}$ ein, so erhält man:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{z_1}{z_2}\right)^{3/2 b}. \qquad (15\text{b})$$

Bemerkenswert ist die Identität unserer obigen Konzentrationsformel mit einer empirischen Formel, welche K. Ikeda aus den bekannten, wichtigen Versuchen von Th. Paul und B. Krönig[1]) über die zeitliche Giftwirkung von Sublimatwirkungen auf Milzbrandsporen abgeleitet hat. Dieselbe ist uns erst nach Auffindung obiger Gleichung (15) für die Platinkatalyse bekannt geworden.

Ist $t_{n.c}$ die Zeit, welche nötig ist, die Zahl der keimfähigen Sporen auf n zu reduzieren, so hat man bei verschiedenen angewandten Konzentrationen c_1 und c_2 der Sublimatlösung die Beziehung von Ikeda:

$$\frac{t_{1_{n.c}}}{t_{2_{n.c}}} = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{0.763}.$$

Setzen wir nun die Zeiten $t_{1_{n.c}}$ und $t_{2_{n.c}}$ gleicher Wirkung bei ungleichen Sublimatkonzentrationen umgekehrt proportional den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2, so erhalten wir auch für die Giftwirkung von Sublimat auf Milzbrandsporen:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{0.763},$$

also eine der Formel (15a) für die Giftwirkung des Platins auf H_2O_2 ganz analoge Form. Ob diese Analogie nur eine zufällige ist, müssen weitere Versuche entscheiden, unwahrscheinlich dürfte sie nicht sein, da es sich in beiden Fällen um Wirkungen zwischen einem homogenen Medium und feinverteilten, heterogenen Systemen handelt.

Einfluss fremder Stoffe auf die Konzentrationsfunktion: Es kann nach Kapitel X nicht überraschen, dass obige Formel (15) für den Einfluss der Platinkonzentration sofort ihre Gültigkeit verliert, wenn man Elektrolyte zusetzt. Dementsprechend haben wir auch gefunden, dass bei Zusatz von $^1/_{2000}\, Na_2HPO_4$ oder $^1/_{2000}\, CH_3.CO_2H$ zu den Platinpräparaten der Tabelle 21 das obige Verdünnungsgesetz (15) nicht mehr gilt, und zwar bewirkt, wie zu erwarten war, jeder Elektrolyt eine individuelle Abweichung. Es ist daher auch erklärlich, warum auf dem ungemein eifrig bearbeiteten Gebiete der organischen Fermente solche Verdünnungsfunktionen ihrer Wirkung nur unter ganz bestimmten Umständen und innerhalb enger Gebiete gefunden worden sind.

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten. **25** (1897).

Auch die von O'Sullivan und Tompson[1]), sowie von Duclaux[2]) behauptete direkte Proportionalität zwischen katalytischer Wirkungsgeschwindigkeit und Konzentration des Invertin- und des Labfermentes gilt nur unter bestimmten Bedingungen und innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete und zeigt ausserhalb derselben grosse Mannigfaltigkeit.

Kapitel XII.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Temperatur auf die studierte Reaktion kennen zu lernen, haben wir die Konstante der Platinkatalyse des H_2O_2 bei den Temperaturen 25°, 45°, 65°, 85° mit einem und demselben Präparate und unter sonst gleichen Bedingungen gemessen (vergl. Tab. 22). Um vor den zufälligen Verunreinigungen durch das Glas (Alkali, Mangan etc.) besser geschützt zu sein, haben wir stets in saurer Lösung, d. h. in Gegenwart von $^1/_{2000}\,CH_3.COOH$ gearbeitet. Wegen der mit steigender Temperatur schnell zunehmenden Geschwindigkeit haben wir im Gebiete 45°—85° mit einer kleineren Platinmenge arbeiten müssen, als im Temperaturgebiete 25°—45°. Wir haben daher bei 45° Vergleichsversuche mit beiden Platinkonzentrationen angestellt. Um die bei den höheren Temperaturen auch ohne Platinzusatz merkliche Geschwindigkeit der Reaktion zu kennen, haben wir auch solche „Nullversuche" mit $^1/_{2000}\,CH_3.CO_2H$ ohne Platin angestellt und in der folgenden Tabelle 22 wiedergegeben. Eine Parallelreihe von Versuchen (Protokoll 76), die wir hier der Kürze wegen nicht wiedergeben, hatte dasselbe allgemeine Ergebnis.

Wie wir nun aus den Nullversuchen der Tabelle 22 ersehen, ist in dem Temperaturintervall 25°—45° die freiwillige Zersetzung des H_2O_2 ohne Platin zu vernachlässigen, dieselbe wird aber bei höherer Temperatur recht merklich, bleibt jedoch auch bei 85° immer noch stark hinter der Katalyse durch $^1/_{360000}$ g-Atom Platin pro Liter (also bei einer Verdünnung von 1 g Platin in ca. zwei Millionen Gramm Wasser) zurück.

Aus den Mittelwerten der Tabelle 22 ist ersichtlich, dass für die gleichen Temperaturintervalle 25°—45°, 45°—65°, 65°—85° die Konstanten annähernd nach bekannten Gesetzen in geometrischer Progression, nämlich rund auf das Dreifache, zunehmen.

---

[1]) Loc. cit. S. 847—848.

[2]) Loc. cit. II. S. 163. Auch lese man die vortreffliche Darstellung in diesem schönen Werke II., S. 155—170. Vergl. auch Tammann, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **16**, 310; diese Zeitschr. **3**, 34—35.

Tabelle 22.

Protokoll Nr. 77. Stets Platin Nr. 7. 6 Tage alt und filtriert.
Stets $^1/_{52}\, H_2O_2$ Nr. 8.

t	1. $a-x$	1. $0{\cdot}4343\, k_1$	2. $a-x$	2. $0{\cdot}4343\, k_1$	3. $a-x$	3. $0{\cdot}4343\, k_1$
Temperatur 25·0°. $+ {}^1/_{120000}\, Pt + {}^1/_{2000}\, CH_3 . CO_2H$:						
0	17·9		17·9		17·5	
10	16·3	0·0041	16·4	0·0038	16·0	0·0039
20	14·95	0·0039	15·1	0·0037	14·5	0·0041
50	11·35	0·0040	11·8	0·0036	10·7	0·0043
80	8·8	0·0039	9·1	0·0037	8·0	0·0042
Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}0039$						
Nullversuch: ohne Platin, sonst wie oben:						
0	19·9					
60	20·0					
120	20·0					
200	19·85					
330	19·85					
Temperatur 45·0°. $+ {}^1/_{120000}\, Pt + {}^1/_{2000}\, CH_3 . CO_2H$:						
0	19·5		19·3		19·5	
6	15·8	0·015	15·8	0·015	16·5	0·012
12	13·0	0·015	13·1	0·014	14·0	0·012
18	10·8	0·014	10·95	0·014	12·2	0·011
30	7·65	0·014	7·75	0·013	9·1	0·011
Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}013$						
$+ {}^1/_{360000}\, Pt + {}^1/_{2000}\, CH_3 . CO_2H$:						
0	19·85		19·8		19·8	
10	18·4	0·0033	18 25	0·0035	18·25	0·0035
30	15·95	0·0032	15·7	0·0034	15·7	0·0034
60	13·45	0·0028	12·6	0·0033	12·8	0·0032
90	11·4	0·0027	10·5	0·0031	10·45	0·0031
120	9·8	0 0026	8·65	0·0030	8·7	0·0030
Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}0032$						
Nullversuch: ohne Platin, sonst wie oben:						
0	20·15		20·2			
15	20·05		20·1			
30	20·05		20·05			
60	19·8		19·8			
90	19·5		19·6			
120	19·45		19·45			
Temperatur 65·0°. $+ {}^1/_{360000}\, Pt + {}^1/_{2000}\, CH_3 . CO_2H$:						
0	19·7		19·5		19·4	
6	17·7	0·0078	17·6	0·0074	17·5	0·0075
15	14·5	0·0089	14·5	0·0086	14·7	0·0080
25	11·7	0·0091	11·5	0·0092	11·8	0·0086
40	8·5	0·0091	8·5	0·0090	8·8	0·0086
55	6·4	0·0087	6·3	0·0089	6·7	0·0084
Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}0085$						

Tabelle 22 (Fortsetzung).

t	$a-x$ (1.)	$0.4343\,k_1$ (1.)	$a-x$ (2.)	$0.4343\,k_1$ (2.)	$a-x$ (3.)	$0.4343\,k_1$ (3.)
	Nullversuch: ohne Platin, sonst wie oben:					
0	19·85		19·85			
15	19·0	0·0012	19·15	0·00103		
30	18·2	0·0012	18·7	0·00086		
45	17·35	0·0013	18·1	0·00088		
60	16·6	0·0013	17·8	0·00079		
	Mittelwert: $0.4343\,k_1 = 0.00107$					
	Temperatur 85°. $+ {}^1/_{360000}\,Pt + {}^1/_{2000}\,CH_3.CO_2H$.					
0	19·65		19·0		18·9	
6	14·9	0·020	13·4	0·025	13·2	0·026
12	10·5	0·023	9·0	0·027	9·0	0·027
18	8·1	0·022	6·5	0·026	6·5	0·026
24	6·7	0·020	5·0	0·024	4·9	0·025
	Mittelwert: $0.4343\,k_1 = 0.024$					
	Nullversuch: ohne Platin, sonst wie oben.					
0	18·0		18·1			
6	17·3	0·0030	17·1	0·0041		
12	16·1	0·0040	16·1	0·0042		
18	15·1	0·0042	15·4	0·0039		
24	14·1	0·0044	14·8	0·0036		
	Mittelwert: $0.4343\,k_1 = 0.0039$					

Pro zehn Grad Temperaturintervall ergiebt sich im Mittel der Quotient 1·7. Bei Anwendung der Gleichung von Arrhenius[1])

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = A\,\frac{T_1 - T_2}{T_1 . T_2}, \tag{16}$$

erhalten wir mit $A = 5899$ aus Tabelle 22 folgende Tabelle 23.

Tabelle 23.

Temperatur T	Geschwindigkeitskonstante k beob.	ber.
273° + 25°	0·0039	0·0037
273° + 45°	0·013	—
273° + 45°	0·0032	0·0030
273° + 65°	0·0085	0·0090
273° + 85°	0·024	—

Wie wir sehen, sind die Forderungen der Theorie annähernd erfüllt, doch möchten wir auf diese Übereinstimmung nicht allzuviel Gewicht legen und zwar besonders aus folgendem Grunde:

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 226. In obiger Gleichung (16) bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den zugehörigen absoluten Temperaturen T_1 und T_2 und A eine Konstante. van't Hoff, Études dynam. chim. 1884. S. 114. Vorlesungen I, 222.

Schwächender Einfluss einer Vorwärmung auf die Platinflüssigkeit: Es ist bekannt, dass die meist sehr instabilen Kolloide beim Kochen und Erwärmen (und auch beim Gefrieren[1]) irreversible Zustandsänderungen erleiden, und viele von ihnen dabei leicht koagulieren. Dementsprechend hat auch Bredig beobachtet, dass seine Platinflüssigkeit bei längerem Kochen das Platin ausfallen lässt. Es war daher auch zu erwarten, dass eine längere Vorwärmung der Platinflüssigkeit vor ihrer Anwendung zur Katalyse ihren Zustand beeinflusst. Die Erfahrung hat uns dies bestätigt. Dasselbe Präparat Nr. 7, welches zum Versuche der Tabelle 22 bei 85° ohne vorherige längere[2]) Erwärmung gedient hatte, war nach dem Essigsäurezusatz auch in einem Parallelversuche $1^1/_2$ Stunde bei 65° vorgewärmt worden. Wir erhielten dann folgende Zahlen bei 85°, denen diejenigen des Parallelversuches aus Tabelle 22 zum Vergleich in Tabelle 24 zugefügt sind.

Tabelle 24.

Protokoll Nr. 77. Platin Nr. 7. 6 Tage alt und filtriert.
Stets $^1/_{52}\, H_2O_2$ Nr. 8. $+ ^1/_{360000}\, Pt + ^1/_{2000}\, CH_3 . CO_2H$.

t	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$
	1.		2.		3.	
	Mit $1^1/_2$ stündiger Vorwärmung bei 65° und $^1/_4$ „ „ „ 85°, Reaktion bei 85°:					
0	17·5		19·3		14·0	
6	14·6	0·013	16·9	0·010	11·45	0·019
12	11·4	0·016	14·0	0·012	8·8	0·017
18	9·3	0·015	11·6	0·012	6·7	0·018
24	7·45	0·015	10·1	0·012	5·05	0·018
	Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}015$					
	Ohne Vorwärmung bei 65°, sonst wie oben, Reaktion bei 85°:					
0	19·65		19·0		18·9	
6	14·9	0·020	13·4	0·025	13·2	0·026
12	10·5	0·023	9·0	0·027	9·0	0·027
18	8·1	0·022	6·5	0·026	6·5	0·026
24	6·7	0·020	5·0	0·024	4·9	0·025
	Mittelwert: $0{\cdot}4343\, k_1 = 0{\cdot}024$					

Die Tabelle 24 lehrt, dass durch die $1^1/_2$ stündige vorherige Erhitzung der schwach sauren Platinflüssigkeit bei 65° die Aktivität derselben bei 85° sich im Verhältnis 15 : 24 niedriger ergiebt, als ohne Vorwärmung. Das Platin erleidet also bei höherer Temperatur eine langsame Verminderung seiner Aktivität in Gegenwart der Essigsäure.

[1]) Vergl. Linder u. Picton, Bredig loc. cit.

[2]) In Tabelle 22 waren alle Lösungen ziemlich gleichmässig nur 15 Minuten vor der eigentlichen Reaktion bei der betreffenden Temperatur vorgewärmt worden.

Ebenso wirkte ein 60 Minuten langes Erhitzen einer $^1/_{19000}$ *Pt*-Flüssigkeit mit $^1/_{2000}\,Na_2HPO_4$ bei 100°, welche dann nach 20stündigem Stehen in der Kälte einen Rückgang ihrer Wirksamkeit (bei 25° gemessen) durch die Erhitzung von 0·028 auf 0·013 ergab (Protokoll Nr. 38). Im allgemeinen scheint die Schwächung des Platins beim Erhitzen mit Elektrolyten schneller einzutreten, als ohne dieselben.

Auch bei den organischen Fermenten haben bereits Schönbein[1]) und später Jacobson[2]) gezeigt, dass sie die Eigenschaft, H_2O_2 zu zersetzen, beim Erhitzen verlieren, ohne allerdings ihre spezifischen anderen Fermentwirkungen z. B. auf Amygdalin ganz einzubüssen. Doch geht auch die spezifische Fermentwirkung[3]) bei gewissen Temperaturen schliesslich zu Grunde. Wir sehen hier wieder eine Analogie des Platins mit den Fermenten in seiner Schwächung durch Erhitzen. Würde das Platin ebenso empfindlich gegen Erhitzung sein, wie die organischen Fermente, so würde unsere Platinflüssigkeit vermutlich auch die bekannte[4]) typische Eigenschaft derselben zeigen, bei Erhöhung der Temperatur ein Maximum seiner Wirkungsgeschwindigkeit, das bekannte Temperaturoptimum der Fermentwirkung, zu zeigen.

Nach unseren obigen Versuchen ist es wahrscheinlich, dass man in der That auch ein solches Temperaturoptimum für die H_2O_2-Katalyse durch kolloidales Platin (und wahrscheinlich auch durch andere Metalle) erreichen könnte, wenn man letzteres vor der Anwendung genügend lange Zeit erhitzte. Für Platinschwamm hat diese Inaktivierung des Platins durch Erhitzen, freilich mit anderen Gesichtspunkten, bereits Gernez[5]) bewiesen, indem er zeigte, dass man dem Platinschwamm durch Ausglühen und Auskochen mit Wasser seine Aktivität auf Wasserstoffsuperoxyd entziehen kann. Wir werden auf den Versuch von Herrn Gernez noch später (S. 333) zurückkommen. Unsere Platinflüssigkeit ist eben, wie gesagt, eine sehr widerstandsfähige Fermentlösung (S. 290), die ihren an sich instabilen Zustand bei Störungen meist nur viel langsamer ändert, als die organischen Fermente, und dadurch ist es erklärlich, dass wir bei gleichmässigem Arbeiten und bei relativ kurzer Vorwärmungsdauer im Gegensatz zu den organischen Fermenten kein Maximum, sondern eine Temperaturfunktion nach van't Hoff-Arrhenius erhalten haben.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89**, 326. [2]) Loc. cit. S. 342.

[3]) Ladenburg, Handwörterbuch **4**, 101.

[4]) Vergl. Tammann, loc. cit. S. 324. Ladenburg, Handwörterb. **4**, S. 103, 108, 112, 117, 120.

[5]) Annales scientif. de l'Ecole norm. sup. (2) **4**, 337 (1875).

Kapitel XIII.

Einfluss des Lichtes auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Da allgemein die Ansicht verbreitet zu sein scheint[1]), dass das Wasserstoffsuperoxyd lichtempfindlich sei, und da Sulc[2]) einen Einfluss des Lichtes auf die Metallkatalyse bei Oxalsäure beobachtet hatte, so haben wir auch nachgesehen, ob Belichtung einen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Platinkatalyse von H_2O_2 hat.

In der folgenden Tabelle 25 wurde die Hälfte der Versuche unter Belichtung mit einer elektrischen Bogenlampe von 6 Amp. in einem Abstande von 35 cm, die andere Hälfte dagegen im Dunkeln unter sonst gleichen Umständen ausgeführt.

Tabelle 25.

Protokoll Nr. 48. Platin Nr. 5. 4 Tage alt, Temperatur 15·5°.
$^1/_{40}\ H_2O_2$ Nr. 5 + $^1/_{28600}\ Pt$ + $^1/_{2000}\ Na_2HPO_4$.

t	$a-x$	$0·4343\ k_1$	$a-x$	$0·4343\ k_1$	$a-x$	$0·4343\ k_1$
	1.		2.		3.	
	Belichtet:					
0	25·8		25·1		25·6	
10	18·9	0·0135	18·7	0·0117	19·7	0·0104
20	14·9	0·0119	14·5	0·0119	15·2	0·0113
30	11·5	0·0117	10·5	0·0126	11·7	0·0113
40	8·9	0·0116	8·0	0·0124	9·3	0·0110
	Mittelwert: $0·4343\ k_1 = 0·0118$.					
	Unbelichtet:					
0	24·1		24·1		24·7	
10	17·9	0·0129	18·6	0·0113	19·5	0·0103
20	14·25	0·0114	14·4	0·0112	14·8	0·0111
30	11·1	0·0112	10·8	0·0116	11·3	0·0113
40	8·5	0·0113	8·1	0·0118	8·9	0·0111
	Mittelwert: $0·4343\ k_1 = 0·0114$.					

Die Mittelwerte 0·0118 bei Belichtung und 0·0114 ohne Belichtung unterscheiden sich (innerhalb der Fehlergrenze) nicht voneinander, so dass in Formel (1) jedenfalls der katalytische Wirkungskoëffizient k_L der angewandten Belichtung gegen k_{Pt} verschwindet, wenn er überhaupt einen von Null verschiedenen Wert besitzt. Für unsere katalytischen Versuche mit Platin konnte also jedenfalls schwankende Belichtung keine Fehlerquelle bilden. Eine zweite Versuchsreihe ohne Phosphatzusatz (Protokoll Nr. 44, hier nicht wiedergegeben) zeigte dasselbe Ergebnis.

---

[1]) Vergl. Spring, loc. cit. S. 32.

[2]) Diese Zeitschr. 28, 720.

Ganz anders und sehr interessant benimmt sich freilich das Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einflusse gewisser anderer Katalysatoren, welche unter Umständen das Wasserstoffsuperoxyd höchst lichtempfindlich machen und also gewissermassen sensibilisieren, wie unser geschätzter Freund, Privatdocent Wl. Kistiakowsky in Petersburg, gefunden hat und wohl bald selbst berichten wird.

Da man immerhin wegen der Herkunft der Platinteilchen von Kathodenentladungen die Hypothese aufstellen konnte, dass das Platin durch eine Art von Luminescenz katalytisch wirke, indem es dunkle, chemisch wirksame Strahlen aussendet, so haben wir einige Versuche hierüber angestellt. In einem Abstande von 1 mm über dem Spiegel der Platinflüssigkeit wurde eine photographische Trockenplatte in einem Dunkelkasten befestigt und so 20 Stunden lang der Einwirkung der vermeintlichen dunklen Strahlen der reinen und einer angesäuerten Platinlösung ausgesetzt. Beim Entwickeln zeigte sich nicht der geringste Eindruck. Unsere obige photochemische Hypothese zur Erklärung der Platinkatalyse ist also bisher nicht bestätigt worden. Folgendes Zitat aus einer Arbeit Schönbeins[1]) über die katalytische Wirkung von Ruthenium und anderen Platinmetallen, sowie des Lichtes auf Chlorwasser ist wenigstens historisch interessant:

„dass das Ruthenium völlig unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlors und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes bei weitem übertrifft, weshalb man in dieser Hinsicht das Ruthenium wirklich verdichtetes Licht nennen könnte, wie dies mein Freund Wöhler gethan, als ich ihm den beschriebenen Versuch machte.“

Kapitel XIV. Die Vergiftung des Platins wie bei den Fermenten.

a. Vergiftung durch H_2S oder CS_2.

Schon Faraday[2]) beschreibt, wie erwähnt (S. 268), die interessante Thatsache, dass ein mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoffdampf verunreinigtes Knallgasgemisch durch Platinmetallbleche nicht katalysiert wird. Herr Ernst hat auf unsere Veranlassung dieselbe Erscheinung für die Katalyse des mit H_2S verunreinigten Knallgases (S. 268) durch Platinflüssigkeit konstatiert, und ebenso haben wir gefunden, dass eine mit Spuren von Schwefelwasserstoff versetzte Platinflüssigkeit auch

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) 98, 78.

[2]) Pogg. Ann. 33. Ostwalds Klassiker 87, 30.

ihre Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen und Guajaktinktur zu bläuen, verloren hat. Um die Empfindlichkeit des Platins gegen diese Schwefelwasserstoffvergiftung zu bestimmen, haben wir durch die Versuche der Tabelle 26 die Frage beantwortet, in welcher Verdünnung der Schwefelwasserstoff die Aktivität der Bredigschen Platinflüssigkeit für H_2O_2 noch merklich herabsetzt. Zu diesem Zwecke wurden variable Mengen von H_2S als H_2S-Wasser zu denselben Mengen von Platinflüssigkeit zugesetzt und die eintretende Zersetzungsgeschwindigkeit gleicher Mengen von H_2O_2 wie sonst gemessen. Der Titer des H_2S gegen das Permanganat konnte vernachlässigt werden.

Tabelle 26.

Protokoll Nr. 90. H_2O_2 Nr. 9. Platin Nr. 8. 6 Tage alt.
Stets $^1/_{52}$ H_2O_2 + $^1/_{36000}$ Pt.

t	Nullversuch: $+\frac{1}{\infty}H_2S$				t	$+ ^1/_{3450}$ H_2S		$+ ^1/_{34500}$ H_2S	
	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$		$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$
	1.		2.			1.	2.	1.	2.
0	18·8		18·8		0	18·6	18·75	18·8	18·8
15	11·1	0·015	11·1	0·015	30	18·4	18·7	18·7	18·7
30	7·0	0·014	6·9	0·015	60	18·4	18·7	18·7	18·5
45	4·9	0·013	4·3	0·014	120	18·3	18·6	18·3	18·3
60	2·8	0·014	2·5	0·015	210	18·2	18·5	17·9	17·7
					1260			7·0	6·9

$^1/_{52}$ H_2O_2 + $^1/_{36000}$ Pt (wie oben).

t	$+ ^1/_{345000}$ H_2S				$+ ^1/_{3450000}$ H_2S			
	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		1.		2.	
0	18·9		19·1		18·6		18·6	
15	14·4	0·0079	14·3	0·0080	11·0	0·015	10·95	0·015
30	10·9	0·0080	11·1	0·0079	6·9	0·014	6·65	0·015
60	6·5	0·0077	6·8	0·0074	2·8	0·014	2·7	0·014

Wir sehen also, dass Schwefelwasserstoff noch in einer Verdünnung von $^1/_{345000}$ Mol pro Liter stark verzögernd auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds wirkt, die erst bei einer zehnfach grösseren Verdünnung des H_2S dieselbe Geschwindigkeitskonstante wie ohne Zusatz (vergl. Nullversuch) erreicht. Ist die H_2S-Konzentration auf $^1/_{34500}$ Mol H_2S pro Liter gestiegen, so ist die Reaktion äusserst stark gelähmt. Wir haben übrigens an konzentrierten Platinflüssigkeiten öfters beobachtet, dass das Platin beim H_2S-Zusatz in Flocken, wahrscheinlich mit Schwefel vermischt, koaguliert und ausfällt.

Gerade in dieser Lähmung der Platinwirkung durch gewisse Zusätze tritt die Analogie des Platins zu den organischen Fermenten ganz auffallend hervor. Bereits Schönbein hat für diese organischen Fermente ebenfalls festgestellt, dass ihre katalytische Wirkung auf H_2O_2 durch geringe H_2S-Zusätze gelähmt wird. Er schreibt[1]): „Wird zu den frischen wässerigen Auszügen von Pflanzenteilen, z. B. der Kartoffelschalen, der Blätter des Leontodon taraxacum, des schwarzen Senfs etc., welche noch sichtliche Mengen Sauerstoffgas aus dem ihnen beigemischten Wasserstoffsuperoxyd zu entbinden und entweder schon die reine oder die HO_2-haltige Guajaktinktur zu bläuen vermögen, nur eine verhältnismässig sehr kleine Menge H_2S-haltigen Wassers gefügt, so verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit augenblicklich, gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wären.“

Die Analogie der von Schönbein für die organischen Fermente und von uns für die Platinflüssigkeit konstatierten Lähmung durch H_2S (und durch Erwärmen, vergl. Kap. XII.) springt in die Augen.

Wir haben ferner untersucht, ob die H_2O_2-Katalyse des Platins ebenso wie nach Faraday die Knallgaskatalyse auch durch Beimischung von Schwefelkohlenstoff gehemmt wird. Dies ist nun in der That

Tabelle 27.

Protokoll Nr. 89a. H_2O_2 Nr. 9. Platin Nr. 9. 2 Tage alt.
Nullversuch: $^1/_{52}\, H_2O_2 + {}^1/_{36500}\, Pt + {}^1/_{1000}\, CH_3.CO_2H$.

t	$a-x$	$0.4343\, k_1$	$a-x$	$0.4343\, k_1$	$a-x$	$0.4343\, k_1$
	1.		2.		3.	
0	19·5	-	19 3		19·25	
6	15·0	0·019	14·2	0·022	14·0	0·022
12	12·0	0·018	10·5	0·022	10·5	0·022
18	9·7	0·017	7·95	0·021	8·0	0·021
24	8·0	0·016	6·0	0·021	6·05	0·021

$^1/_{52}\, H_2O_2 + {}^1/_{36500}\, Pt + {}^1/_{1000}\, CH_3.CO_2H$ und ausserdem:

t	+ ungef. $^1/_{250}\, CS_2$			+ $^1/_{1000}\, HgCl_2$		
	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$	$a-x$
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
0	20·0	20·0	20·0	20·2	20·3	20·3
6	19·05	19·3	19·2	20·1	20·2	20·2
24	18·1	18·4	18·35	19·9	20·0	20·0
60	17·3	17·65	17·6	19·6	19·62	19·7
200	14·4	15·4	15·4	18·9	18·9	18·9

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **89,** 340.

ganz erheblich der Fall[1]), wie Tabelle 27 beweist, wo wir eine gesättigte CS_2-Lösung zu dem Reaktionsgemisch setzten, so dass die CS_2-Lösung dadurch auf das siebenfache Volumen verdünnt war, und daher nach den Bestimmungen von Herz[2]) ungefähr $^1/_{250}$ Mol CS_2 pro Liter in der Mischung vorhanden war.

Auch auf gewisse organische Fermentwirkungen wirkt Schwefelkohlenstoff ebenso lähmend wie auf das Platin. So hat bereits Th. Zöller[3]) gezeigt, dass durch geringe CS_2-Mengen die Alkoholgärung und Fäulnisprozesse gehemmt und Eiweisskörper koaguliert werden.

b. Vergiftung durch Sublimat.

Es ist bekannt[4]), dass durch verdünnte Quecksilberchloridlösungen die Enzyme und Fermente häufig in ihrer Wirkung geschwächt werden. Eine sehr verdünnte Sublimatlösung (0·02 %) verzögerte nach Duclaux[5]) die Wirkung des Invertins um 40 %. Wir haben nun in obiger Tabelle 27 festgestellt, dass auch ein Zusatz von $^1/_{1000}$ Mol Quecksilberchlorid pro Liter die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds bereits ganz ausserordentlich verlangsamt, wie man aus dem Vergleich mit dem Nullversuch unter gleichen Umständen ersieht. Durch den Sublimatzusatz ist die Reaktion, welche nach 18 Minuten ohne Sublimatzusatz bereits mehr als zu 50 % vollzogen war, nach 200 Minuten eben erst zu 7 % eingetreten. Eine ähnliche Wirkung erhielt man, als wir die Platinflüssigkeit vor dem Gebrauche mit metallischem Quecksilber schüttelten, ihre Wirksamkeit sank hierdurch ungefähr auf die Hälfte herab. Ebenso hat Herr Ernst festgestellt, dass Berührung mit metallischem Quecksilber oder geringer Zusatz von Sublimat auch die katalytische Wirkung der Platinflüssigkeit auf Knallgas lähmt.

c. Vergiftung durch Blausäure.

In einer[6]) seiner vielen interessanten Abhandlungen schreibt Schönbein:

---

[1]) Auch Berührung mit vulkanisiertem, also schwefelhaltigem Kautschuk setzt nach unseren gelegentlichen Erfahrungen die Aktivität der Platinflüssigkeit merklich herab.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 2670.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **9,** 707, 1080. Fehling, Handwörterbuch **3,** 225.

[4]) Ladenburg, Handwörterbuch **4,** 103. Neumeister, Physiolog. Chemie 2. Aufl. S. 103.

[5]) Traité de Microbiologie II. S. 379.

[6]) Journ. f. prakt Chemie (1) **105,** 202.

„Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren vermögen, bei Anwesenheit auch verhältnismässig nur sehr kleiner Mengen von Blausäure diese Wirksamkeit entweder gar nicht mehr oder nur sehr schwach äussern."

Und ferner:

„Um zu zeigen, wie ausserordentlich empfindlich die katalysierende Materie des Leontodon u. s. w. gegen die Blausäure ist, will ich noch bemerken, dass frische Blätter dieser Pflanze, nur einige Sekunden lang in Blausäuredampf gehalten dadurch ihr Vermögen einbüssen, H_2O_2 zu zerlegen und damit auch die Fähigkeit, mit atmosphärischem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinktur bläuende Flüssigkeit zu erzeugen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass solche Blätter durch Liegenlassen an der freien Luft ihre ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wiedererlangen u. s. w. . . ."

An einer anderen Stelle derselben Abhandlung[1]) sagt Schönbein:

„Nun habe ich aber schon früher gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen schon durch kleine, ihnen beigemengte Mengen von Blausäure beinahe gänzlich aufgehoben wird, ohne dass deshalb jene zerstört oder irgendwie chemisch verändert würden, und es ist von mir an diese Thatsache die Vermutung geknüpft worden, dass die Giftigkeit der genannten Säure auf der Aufhebung oder vielmehr Lähmung des Vermögens der Blutkörperchen beruhe, den eingeatmeten unthätigen Sauerstoff der Luft chemisch zu erregen."

Auch das Blutfibrin verliert seine katalytische Wirkung auf H_2O_2 durch Zusatz geringer Blausäuremengen, ferner nach Schlossberger ebenso die Hefe[2]) und nach E. Buchner[3]) auch ihr Enzym im Hefepresssaft. Der mit Blausäure gelähmte Hefepresssaft gewinnt aber auch beim Durchleiten von Luft seine Wirksamkeit wieder.

Die obige Behauptung Schönbeins für den Einfluss der Blausäure auf die organischen Fermente hat neuerdings Herr Jacobson quantitativ geprüft und bestätigt. Da wir bei der Bredigschen Platinflüssigkeit, wie wir sehen werden, vollständig Analoges beobachtet haben, so seien zunächst die Tabellen von Jacobson[4]) über den Einfluss der Blausäure auf die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds bei organischen Fermenten hier in Tab. 28 wiedergegeben:

[1]) Loc. cit. S. 204. Vgl. auch die schöne Studie von E. Schaer, Zeitschr. f. Biolog. **6**, 467; ebenso Schönbein, ibid. **3**, 140. [2]) Vgl. Liebig, Lieb. Ann. **153**, 154 ff.
[3]) E. Buchner, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 570. [4]) Loc. cit. S. 366.

Tabelle 28.

t Zeit in Min.	20 ccm Emulsin + 20 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2 ohne Blausäure	20 ccm Emulsin + 20 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2 + 2 ccm von 0·5 % HCN[1])	20 ccm Pankreaslösung + 40 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2 ohne Blausäure	20 ccm Pankreaslösung + 40 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2 + 2 ccm von 0·5 % HCN
	ccm O_2 als Gas entw.	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2
0	—	—	—	—
1	2	—	6	—
5	18	—	31	—
10	38	—	40	—
15	43	—	47	—
30	47	1	50	1
40	50	2	54	2
60	60	3	60	6
75	—	7	—	8
90	—	8	—	9
130	—	12	—	16
270	—	23	—	28
340	—	28	—	37
1440	—	48	—	60

Jacobson bemerkt hierzu:

„Die Blausäure wirkt auf die Sauerstoff entbindende Kraft beider Fermente in gleicher Weise ein. Bei der Mandelemulsion wie bei dem Pankreasauszuge beginnt die Sauerstoffabspaltung bei Zusatz von 0·02 % HCN erst dann, wenn ohne Zusatz die Entwickelung beinahe beendet ist, d. h. der Beginn der Ausscheidung ist um eine halbe Stunde verzögert. Die Entwickelung geschieht sehr stockend und ist bei dem Pankreasauszug erst in 24 Stunden beendet. Bei der Emulsion sind nach dieser Zeit erst $^4/_5$ des abspaltbaren Sauerstoffs entbunden. Bei Zusatz grösserer Mengen HCN ist die Entwickelung noch weit stärker verzögert."

Wir haben nun (Tabelle 28a) bei der kolloidalen Platinlösung eine ganz analoge lähmende Wirkung von sehr geringen Blausäurezusätzen auf die H_2O_2-Katalyse beobachtet. Während bei der in Tabelle 28a angewandten Platinkonzentration, wie man aus dem Nullversuch der Tabelle 26 ersehen kann, die Reaktion bereits nach 30 Minuten mehr als zur Hälfte eingetreten ist, ist bei Zusatz von $^1/_{125}$ Mol HCN pro Liter unter sonst annähernd gleichen Umständen nach derselben Zeit überhaupt kaum eine Reaktion nachweisbar. Diese tritt aber, gerade wie bei Jacobsons organischen Fermenten, nach einer langen Zeit anfänglicher Lähmung allmählich auch

[1]) In der Abhandlung von Jacobson scheinen bei der Berechnung des Prozentgehaltes des Reaktionsgemisches an Blausäure Irrtümer zu sein, die aber das allgemeine Ergebnis nicht stören. Ebenso auf S. 349 derselben Abhandl. für KOH.

Tabelle 28a.

Protokoll Nr. 90a. Platin Nr. 8. H_2O_2 Nr. 9.
Nullversuch siehe Tabelle 26.
$^1/_{54}\, H_2O_2 + {}^1/_{33000}\, Pt + {}^1/_{125}\, HCN$.

t	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$
	1.		2.	
0	19·5		19·4	
40	19·5		19·35	
960	18·6	0·000020	18·3	0·000027
1140	18·2	0·000020	17·6	0·000030
1420	17·7	0·000030	17·1	0·000040
2330	11·0	0·000110	5·6	0·000230
2520	8·9	0·000140	3·35	0·000320
2660	6·7	0·000180	2·5	0·000330

beim Platin wieder ein, und zwar steigert sich, wie wir aus den „Konstanten“ k_1 der Tabelle 28a ersehen, die Geschwindigkeit der Reaktion immer mehr. Die lähmende Wirkung der Blausäure verschwindet allmählich, das Platin „erholt“ sich von der „Vergiftung“ und wird wieder wirksam. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass vor Eintritt der Reaktion die Blausäure verbrannt worden ist und daher nicht mehr lähmend wirken kann. Doch müssen über diesen Punkt weitere Untersuchungen entscheiden.

Um ein Urteil über die Empfindlichkeit unserer Platinflüssigkeit gegen Blausäure zu erhalten, haben wir die Geschwindigkeit der H_2O_2-Katalyse bei konstanten Platinmengen und unter sonst gleichen Umständen, aber mit verschiedenen Blausäuremengen in den Versuchen der Tabelle 29 gemessen.

Tabelle 29.

Protokoll Nr. 87. Stets Platin Nr. 8 (2 Tage alt). H_2O_2 Nr. 8.
Stets $^1/_{50}\, H_2O_2 + {}^1/_{36000}\, Pt$.

t	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$	$a - x$	$0{\cdot}4343\, k_1$
	1.		2.	
	$+ \frac{1}{\infty}\, HCN$ (Nullversuch).			
0	17·8		17·7	
30	6·3	0·0150	5·5	0·0169
60	1·95	0·0160	1·65	0·0172
	$+ {}^1/_{1000}\, HCN$.			
0	18·0	—	17·95	—
30	17·9	—	17·85	—
60	17·8	—	17·7	—
120	17·65	—	17·6	—
320	17·3	—	17·1	—

Tabelle 29 (Fortsetzung).

t	1. $a-x$	1. $0{\cdot}4343\,k_1$	2. $a-x$	2. $0{\cdot}4343\,k_1$
		$+ {}^1/_{10000}$ *HCN.*		
0	17·9	—	17·9	—
60	17·5	—	17·4	—
120	16·9	0·00021	16·9	0·00021
180	15·6	0·00033	15·8	0·00030
320	9·7	0·00083	10·2	0·00080
		$+ {}^1/_{100000}$ *HCN.*		
0	18·0		18·0	
30	16·1	0·0016	16·1	0·0016
60	12·1	0·0029	12·3	0·0028
120	6·5	0·0037	6·6	0·0036
180	2·7	0·0045	3·2	0·0042
		$+ {}^1/_{1000000}$ *HCN.*		
0	21·0		19·3	
15	15·5	0·0088	14·4	0·0085
30	12·05	0·0080	10·1	0·0095
45	9·7	0·0075	6·9	0·0100
60	7·7	0·0073	4·9	0·0099
		$+ {}^1/_{10000000}$ *HCN.*		
0	19·3		19·3	
15	10·65	0·0172	10·7	0·0171
30	5·45	0·0183	5·8	0·0174
45	3·0	0·0180	3·1	0·0176

Diese Tabelle 29 bietet ein sehr anschauliches Bild für die Blausäurevergiftung des Platins. Während ohne Blausäure (im Nullversuch) die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds nach 60 Minuten beinahe beendigt ist, ist bei vorherigem Zusatz von $^1/_{1000}$ Mol *HCN* pro Liter zum Platin nach dieser Zeit kaum eine Reaktion zu merken. Bei grösserer Verdünnung der Blausäure wird die Reaktion schneller, und auch hier erkennt man deutlich, wie in Tabelle 28a, an dem Ansteigen der Konstanten die langsame Erholung des Platins mit der Zeit. Noch bei einer Verdünnung von 1 Million Liter pro 1 Mol *HCN* bewirkt diese Säure noch deutliche Verminderung der Geschwindigkeitskonstanten k_1, welche erst bei einer Verdünnung der Blausäure auf 10 Millionen Liter ihren ursprünglichen Wert, wie im Nullversuch, erreicht.

Es muss erwähnt werden, dass im Gegensatz zur H_2S-Wirkung die Platinflüssigkeit bei Zusatz von freier Blausäure nach unseren Erfahrungen niemals koaguliert und ausgeflockt und auch niemals entfärbt worden ist, so dass die Giftwirkung der Blausäure hier nicht auf Koagulierung oder völlige chemische Auflösung des Platins zurückgeführt werden kann. Beim Zusatz von konzentrierter Cyankaliumlösung wurde

das Platin von diesem starken Elektrolyten, wie zu erwarten war, gefällt, nicht aber, wie bekanntlich das Gold, in erheblicher Menge aufgelöst, auch nicht, wenn man H_2O_2 als Sauerstoffspender hinzugab.

Hier soll auch eine interessante Beobachtung Platz finden, die wir gelegentlich machten, als wir das Platin anstatt mit Blausäure mit Cyankaliumlösung versetzten und dann seine Wirkung bei der H_2O_2-Katalyse untersuchten. Auch durch Cyankaliumzusatz wird die Wirkung der Platinflüssigkeit auf H_2O_2 gelähmt (selbst bei Zusatz von überschüssigem verdünnten Alkali, das doch, wie wir gesehen haben, häufig die Wirkung der H_2O_2-Katalysatoren mächtig belebt). Hat aber die Platinflüssigkeit einige Zeit mit konzentrierter Cyankaliumlösung und Wasserstoffsuperoxyd gestanden, so wird das Platin in bekannter Weise durch das Cyankalium gefällt, und nunmehr erst beginnt an den ausgefällten Platinflocken die Wasserstoffsuperoxydkatalyse unter deutlicher Gasentwickelung. Wir sehen also, dass zwar das kolloidale Platin von der Blausäure und ihrem Alkalisalz vergiftet wird, nicht aber das ausgefällte Platinmohr.

Hiermit fällt der scheinbare Widerspruch unserer Versuche mit der nach dem soeben Gesagten ganz richtigen Mitteilung von Schönbein[1]), dass Platinmohr in merklich blausäurehaltigem Wasserstoffsuperoxyd noch eine sehr lebhafte Gasentwickelung verursacht. Pulverförmiges Platin scheint eben nach unserer obigen Beobachtung der Giftwirkung der Blausäure viel weniger zugänglich zu sein, als kolloidales.

Herr Jacobson[2]) u. a. haben festgestellt, dass von der Blausäure die H_2O_2-Katalyse durch organische Fermente gelähmt werden kann, ohne dass gleichzeitig ihre spezifische Wirkung auf Amygdalin oder Stärke vernichtet wird. Um so interessanter ist die von Herrn Kand. Ernst auf unsere Veranlassung festgestellte Thatsache, dass auch die andere katalytische Wirkung der Bredigschen Platinflüssigkeit, nämlich

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **105**, 205—206.

[2]) Loc. cit. S. 367—368. Fehling, Handwörterbuch **3**, 209. Es finden sich auch in der älteren Litteratur Angaben über Schädigung der spezifischen Fermentwirkungen durch Blausäure. Doch ist die Angabe von Duclaux (Traité de Microbiologie II, 379) für Cyankaliumwirkung auf Invertin nicht einwandfrei wegen der alkalischen Reaktion des hydrolysierten Cyankaliums, da Alkali bekanntlich die Invertinwirkung hemmt. Tammann (diese Zeitschr. **3**, 31) betrachtet die von HCN hervorgerufene Verzögerung der Amygdalinspaltung bei Emulsin wohl auch mehr als die Wirkung eines Reaktionsproduktes. Bei der lähmenden Wirkung der Blausäure auf Hefe, welche Liebig (Lieb. Ann. **153**, 153) beschreibt, handelt es sich wohl um eine Wirkung auf das lebende geformte Ferment. Das Speichelferment soll aber durch Blausäure in seiner diastatischen Wirkung geschädigt werden (Ladenburg, Handwörterbuch **4**, 107).

ihre Wirkung auf Knallgas (S. 267), ebenso durch Blausäure gelähmt wird wie die H_2O_2-Katalyse derselben.

In neuerer Zeit hat aber E. Buchner[1]) festgestellt, dass auch die andere und spezifische Fermentwirkung des Hefepresssaftes, die alkoholische Zuckergärung, durch Blausäure ebenso gelähmt werden kann, wie seine katalytische Wirkung auf H_2O_2, und dass der Hefepresssaft sich von beiden Lähmungen durch Lufteinleiten erholen kann. Nach Buchner ist „hier vielleicht der Punkt, wo die Forschung nach der chemischen Individualität der Zymase einzusetzen hat".

Wir haben ferner festgestellt, dass die Platinflüssigkeit gerade wie nach Schönbein[2]) die meisten organischen Fermente durch Zusatz von Blausäure auch in ihrer bläuenden Wirkung auf Guajaktinktur bedeutend geschwächt wird (bei Zusatz von H_2O_2 aber tritt dann Blaufärbung ein).

d. Wirkung von Formaldehyd, Phenol[3]), Salicylsäure[4]) und Strychnin[5]).

Nach einigen vorläufigen Handversuchen scheinen Phenol, Salicylsäure, Formaldehyd und Strychnin keinen erheblichen verzögernden Einfluss auf die Platinkatalyse des H_2O_2 auszuüben. Es muss auffallen, dass es gerade die Blut- und Atmungsgifte, Blausäure und Schwefelwasserstoff, sind[6]), welche auch auf das Platin besonders lähmend als „Paralysatoren" wirken.

Kapitel XV. Über den vermeintlichen Einfluss der Übersättigung an Sauerstoffgas auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds.

Von einer Reihe von Autoren und namentlich in einer sonst vortrefflichen Abhandlung von Gernez[7]) über die übersättigten Gaslösungen wird die sauerstoffauslösende Wirkung des Platins auf Wasserstoffsuperoxyd auf dieselbe Ursache zurückgeführt, aus welcher feinverteilte Pulver infolge ihrer Luftgehaltes die Übersättigung von Selterswasser unter Auf-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2672.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **105**, 203.

[3]) Neumeister, loc. cit. S. 103.

[4]) Ladenburg, Handwörterb. **4**, 104, 107. Fehling, Handwörterb. **3**, 209.

[5]) Ladenburg loc. cit. S. 108. Liebig, Lieb. Ann. **153**, 152, 155.

[6]) Vergl. Landois, Lehrb. d. Physiologie d. Menschen. (2. Aufl.) S. 255, 474. Hoppe-Seyler, Virchows Archiv **38**, 435; Gaethgens, Hoppe-Seylers Med.-chem. Untersuch. **3**, 328; Neumeister, Lehrb. d. physiol. Chemie S. 579; und besonders E. Schaer, Zeitschr. f. Biologie **6**, 467.

[7]) Annales scientific de l'Ecole norm. sup. (2) **4**, 336.

brausen aufheben. Man hätte demnach die Wasserstoffsuperoxydlösung in dieser Beziehung als eine Art von übersättigter Sauerstofflösung aufzufassen. Das Platin würde dann nur als Träger der ersten wenn auch sehr kleinen Gasblase wirken, welche als erster „Keim" für die stabilere Gasphase dient, so dass sich diese (also Sauerstoffgas) bilden kann, ohne erst die ungeheuer grosse Arbeit gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in der ersten minimalen Gasblase leisten zu müssen[1].

Aus unseren Versuchen mit Platin wissen wir aber, dass die Reaktion $2\,H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$ praktisch[2] quantitativ von links nach rechts vollständig zu Ende geht. Die Gleichgewichtskonstante ist das Verhältnis der Sauerstoffkonzentration zur übrig gebliebenen H_2O_2-Konzentration (im Quadrat) am Ende der Reaktion, ist also hier sehr gross. Da aber diese Gleichgewichtskonstante zugleich auch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ für die Zersetzung und $k_{\leftarrow}$ für die Bildung des H_2O_2 nach obiger Gleichung ist[3], so folgt daraus, dass $k_{\leftarrow}$ gegenüber $k_{\rightarrow}$ verschwindend klein ist. Fassen wir die Wasserstoffsuperoxydzersetzung als eine Reaktion mit Gegenreaktion[4] (Rückbildung von H_2O_2 aus gelöstem Sauerstoff und Wasser) auf, so hat man die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ der Zersetzung zu schreiben als

$$\frac{dx}{dt} = k_{\rightarrow} . c_{H_2O_2}^{n_1} - k_{\leftarrow} . c_{O_2}^{n_2},$$

worin $c_{H_2O_2}$ die Konzentration des H_2O_2 und c_{O_2} die Konzentration des gelösten freien Sauerstoffs in der übersättigten Lösung sowie n_1 und n_2 Konstanten bedeuten. Wie wir aber aus der quantitativen Umsetzung oben schliessen mussten, ist $k_{\leftarrow}$ verschwindend klein gegen $k_{\rightarrow}$, mithin verschwindet das Glied $k_{\leftarrow} . c_{O_2}^{n_2}$ in obiger Gleichung. Es kann also die Menge c_{O_2} des in Übersättigung gelöst vorhandenen freien Sauerstoffgases keinen vermindernden Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 ausüben, und somit kann auch nicht die Aufhebung dieser Übersättigung durch gashaltige Pulver und Substanzen von Einfluss sein.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch II. (2) 566—585.

[2]) Man kann aber annehmen, dass die Bläuung von Guajaktinktur durch unsere Platinflüssigkeit darauf beruht, dass in Gegenwart von Platin sich auch umgekehrt eine Spur H_2O_2 aus Wasser und Luftsauerstoff gebildet hat, die analytisch kaum messbar ist. Die obige Reaktion wäre demnach in Gegenwart von Platin eine umkehrbare. Vergl. van't Hoff, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 13.

[3]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen I. 199; Ostwald, Lehrbuch II (2) 306; Nernst, Theoret. Chem. (2. Aufl.) 404, 528.

[4]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik. S. 148. Ostwald, Lehrbuch II. (2) 251.

Mit dieser theoretischen Notwendigkeit[1]) stimmen unsere sämtlichen experimentellen Erfahrungen, welche folgen:

1. Wäre die Wirkung des Platins auf H_2O_2 nur die gleiche, durch welche lufthaltige Pulver die Übersättigung von Gaslösungen aufheben, so müsste ein Zusatz von Bredigscher Platinflüssigkeit Selterswasser ebenso wie Quarzpulver zum Aufschäumen bringen. Der Versuch zeigte uns, dass Selterswasser zwar durch feines Quarzpulver[2]), nicht aber durch Platinflüssigkeit zum Aufschäumen kam.

2. Man müsste ferner bei Annahme der Erklärung von Gernez die katalytische Wirkung des Platins durch lufthaltiges Quarzpulver ersetzen können. In den folgenden Tabellen 30a und 30b ist die Zersetzungsgeschwindigkeit derselben H_2O_2-Lösung unter sonst gleichen Umständen einmal mit feinstem Quarzpulver, ein anderes Mal ohne dasselbe, ein drittes Mal mit unseren gewöhnlichen, äusserst geringen Platinzusätzen

Tabelle 30a.

Protokoll Nr. 47. Platin Nr. 5. (3 Tage alt.) H_2O_2 Nr. 5.

$^1/_{39}\,H_2O_2$ ohne Quarz ohne Platin			$^1/_{39}\,H_2O_2$ mit Quarz ohne Platin			$^1/_{32}\,H_2O_2$ mit Platin ungef. $^1/_{80000}\,Pt$		
t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	t	$a-x$	$0.4343\,k_1$
0	26·4	26·65	0	26·85	26·6	0	25·1	
15	26·4	26·7	15	26·7	26·6	6	17·8	0·0249
55	26·5	26·7	55	26·7	26·7	12	11·9	0·0270
120	26·5	26·6	120	26·6	26·6	18	8·0	0·0275
285	26·5	26·5	285	26·5	26·6			

Tabelle 30b.

Protokoll Nr. 49. Platin Nr. 6. (1 Tag alt.) H_2O_2 Nr. 6.

$^1/_{44}\,H_2O_2$ ohne Quarz ohne Platin			$^1/_{44}\,H_2O_2$ mit Quarz ohne Platin			$^1/_{44}\,H_2O_2$ mit Platin ungef. $^1/_{80000}\,Pt$		
t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2	t	$a-x$	$0.4343\,k_1$
0	23·6	23·6	0	23·6	23·6	0	22·1	
60	23·4	23·4	60	23·4	23·4	6	8·4	0·070
150	23·3	23·3	150	23·3	23·3	12	2·3	0·082
1070	22·3	21·7	1070	22·1	22·3	18	0·6	0·087

[1]) Notwendig ist dieser Schluss übrigens nur, wenn das gelöste Sauerstoffgas keinen katalytisch verzögernden Einfluss durch Verminderung der Konstante $k_{\rightarrow}$ ausübt.

[2]) Bezogen aus der Kgl. Porzellanmanufaktur in Meissen a. E.

ausgeführt worden. Während die Platinflüssigkeit, welche Selterswasser nicht zum Schäumen bringt, die Zersetzung des H_2O_2 in 18 Minuten zu 60 % und im zweiten Falle zu 97 % vollendet, hat das Quarzpulver, das auf Selterswasser lebhaft einwirkte, keinen merklichen Effekt auf H_2O_2. Wir sehen also, dass die Eigenschaft des Quarzes, die Gasübersättigung aufzuheben, durchaus nicht identisch ist mit der spezifischen Eigenschaft des Platins, das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Aufhebung der Gasübersättigung keine Beschleunigung der H_2O_2-Zersetzung bewirkt, ist der Umstand, dass in wiederholten (hier nicht wiedergegebenen) Versuchen mit Platinkatalyse ein Zusatz von Quarz, der doch die Übersättigung aufhebt, keine Beschleunigung bewirkte. Vielmehr war eine merkliche Verlangsamung eingetreten, die ganz gut dadurch zu erklären ist, dass ein Teil des wirksamen Platins von dem feinen Quarzpulver adsorbiert und mit niedergerissen worden war.

3. Gernez hat gezeigt, dass wirksame Metalle, welche durch Ausglühen und Auskochen mit Wasser von adsorbierten Gasen befreit waren, nicht mehr katalytisch auf Wasserstoffsuperoxyd wirkten. (Beim Mangansuperoxyd ist ihm das nicht gelungen.) Er hat daher nach dem Satze post hoc ergo propter hoc gefolgert, dass der Gasgehalt der Metalle die Ursache ihrer katalytischen Wirkung sei. Nach unseren Erfahrungen haben wir Grund zu der Vermutung, dass schon durch das Erhitzen die aktive Form des Platins zu Grunde gegangen war, ohne dass der Verlust des Gasgehaltes notwendig die Ursache davon war. Ist der Gasgehalt des Platins allein die Ursache der H_2O_2-Katalyse, so musste die Aktivität des Platins auch merklich vermindert werden, wenn wir die Bredigsche Platinflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit der Quecksilberpumpe von ihrem Gasgehalte befreiten. Wir haben dies in den Versuchen der Tabelle 31a und 31b gethan und sind in beiden Versuchsreihen zu dem Resultate gekommen, dass die Entgasung der Platinflüssigkeit keinen Einfluss auf ihre katalytische Wirksamkeit hat:

Wie wir in Tabelle 31a und 31b sehen, unterscheidet sich nicht ausgepumpte Platinflüssigkeit mit den Wirkungskonstanten $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}012$, resp. 0·015 innerhalb der Versuchsfehler nicht merklich von der ausgepumpten mit den Wirkungskonstanten $0{\cdot}4343\,k_1 = 0{\cdot}011$, resp. 0·015. Dabei sahen wir während des Auspumpens reichlich Gase entweichen, und wenn man einwendet, dass vielleicht nicht alles Gas so zu entfernen war (die Flüssigkeit zeigte bereits den bekannten klappernden Ton beim Schütteln), so muss doch verlangt werden, dass die Konstante wenigstens numerisch merklich kleiner, wenn auch nicht Null hätte werden müssen.

Tabelle 31a.

Protokoll Nr. 80. Platin Nr. 8 (1 Tag alt). H_2O_2 Nr. 8.
Stets $^1/_{46}\,H_2O_2 + {}^1/_{30000}\,Pt + {}^1/_{2000}\,CH_3.CO_2H$.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2.		3.	
Die Platinflüssigkeit war nicht ausgepumpt worden:						
0	22·6		22·5		22·3	
12	15·8	0·013	15·8	0·013	15·6	0·013
24	11·65	0·012	11·8	0·012	11·6	0·012
36	9·1	0·011	9·3	0·011	8·9	0·011
48	7·0	0·011	7·3	0·010	7·0	0·011
Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1$ = **0·012**						
Die Platinflüssigkeit war 30 Minuten lang ausgepumpt worden:						
0	22·5		22·45		22·5	
12	16·1	0·012	15·6	0·013	15·75	0·013
24	12·05	0·011	11·9	0·012	11·6	0·012
36	9·6	0·010	9·2	0·011	9·0	0·011
48	7·4	0·010	7·4	0·010	6·9	0·011
Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1$ = **0·011**						

Tabelle 31b.

Protokoll Nr. 82. Platin Nr. 8 (2 Tage alt). H_2O_2 Nr. 8.
Konzentrationen wie in Tabelle 31a.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$	$a-x$	$0{\cdot}4343\,k_1$
	1.		2		3.	
Die Platinflüssigkeit war nicht ausgepumpt worden:						
0	22·1		22·1		22·1	
12	14·7	0·015	14·3	0·016	14·3	0·016
24	9·9	0·015	9·7	0·015	9·7	0·015
36	7·2	0·014	6·9	0·014	7·0	0·014
Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1$ = **0·015**						
Die Platinflüssigkeit war 1 Stunde lang ausgepumpt worden:						
0	22·6		22·5		22·4	
12			14·5	0·016	14·6	0·015
24	9·95	0·015	9·7	0·015	10·2	0·014
36	7·15	0·014	6·85	0·015	7·3	0·014
Mittelwert: $0{\cdot}4343\,k_1$ = **0·015**						

Bisher also haben wir keinen Beweis für die Erklärung der Katalyse durch den Gasgehalt des Platins stichhaltig finden können, obwohl wir selbst vor Beginn obiger Versuche ebenfalls der Gernezschen Ansicht waren.

4. Die Übersättigung einer Gaslösung kann auch dadurch beseitigt werden, dass man einen lebhaften Luftstrom durch dieselbe hindurchstreichen lässt. Schon Spring[1]) giebt an, dass ein solcher Luftstrom

[1]) Loc. cit S. 41.

in grossen Blasen die Zersetzung einer 70 % H_2O_2 enthaltenden Lösung nicht erheblich beschleunigt. Auch wir haben wiederholt gefunden, dass beim Durchleiten von Luft die Platinkatalyse durchaus nicht beschleunigt wird, wir haben vielmehr bei lebhaften Luftströmen eine merkliche Verzögerung derselben beobachtet, die wir auf Spuren von Luftverunreinigungen zurückführen, welche wie HCN und H_2S giftig auf das Platin wirken. Vielleicht auch wird durch lebhafte Bewegung das Platin zum Teil koaguliert, wie manche Eiweisslösungen, doch haben wir hierfür noch keine sicheren Andeutungen.

Kapitel XVI. Über den vermuteten Zusammenhang von Oberflächenspannung und Katalyse.

Schon 1888 hat J. J. Thomson[1]) im Anschluss an ältere Versuche von van't Hoff[2]) darauf hingedeutet, dass die Oberflächenspannung des reagierenden Systems gegen die Gefässwände einen katalytischen Effekt hervorbringen kann. Spring[3]) hat 7 Jahre später eine ähnliche Hypothese aufgestellt und den Beweis zu führen gesucht, dass besonders die Krümmung von Platin- und Gasoberflächen katalytisch auf H_2O_2 wirke. Derselbe Forscher giebt auch an, dass poliertes Platin an sich nicht besonders katalytisch auf H_2O_2 einwirkt, wohl aber geritztes. Er führt diese Erscheinung auf den von ihm[4]) gefundenen Unterschied in der Oberflächenspannung von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd zurück, wobei er freilich voraussetzen muss, dass die Oberflächenspannungen dieser Stoffe gegen Platin dieselbe Reihenfolge besitzen, wie gegen Luft.

Seine Bemerkung, dass „die Tendenz, den festen Körper zu benetzen, beim Wasser grösser sein muss", scheint uns allerdings nicht richtig zu sein[5]). Je höher die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ceteris paribus ist, um so weniger muss sie vielmehr unseres Erachtens den festen Körper benetzen.

[1]) Applications of Dynamics. S. 206, 236. Liveing, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1887, S. 66. Wied. Beibl. **12**, 171. Bayley, Jahresber. 1879, S. 181.

[2]) Etudes de dynam. chim. S. 56.

[3]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 37—41.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 429.

[5]) Es soll demnächst versucht werden, nach (Wied. Ann. **3**, 321) der Methode von Röntgen die Änderung der Oberflächenspannung von Platin und anderen Metallen gegen Wasser bei H_2O_2-Zusatz zu messen. Man wird nämlich sagen müssen, dass Zusatz eines Stoffes, welcher chemisch auf die eine von zwei angrenzenden Phasen einwirken kann, auch die Oberflächenspannung derselben gegeneinander verändern muss. Daher scheint es uns durchaus möglich, dass die Kapillarkonstante des Platins

Wohl aber muss ein Stoff, welcher die Oberflächenspannung des Wassers vermindert, in der Oberfläche seiner wässerigen Lösung in grösserer Konzentration auftreten, als im Inneren der Lösung, und das könnte demnach auch für das H_2O_2 in wässeriger Lösung an Platinoberflächen auf Grund der Springschen Hypothese über die Reihenfolge der Oberflächenspannungen der Fall sein und mit seiner Katalyse zusammenhängen.

Auch Stoffe, welche wie Äther und Alkohol die Oberflächenspannung des Wassers vermindern, sollen, wie Spring hervorhebt, das H_2O_2 vor der Zersetzung schützen. Dies wäre vielleicht so zu deuten, dass nach obigem Satze diese Stoffe in die Oberfläche gehen, während das H_2O_2 aus der Oberfläche ins Innere der Lösung zurückgedrängt wird. Da die angeblich schützende Wirkung des Alkohols und Äthers bereits seit langer Zeit in der Praxis angewandt wird, so haben wir in der folgenden Tabelle 32 diese Stoffe und ebenso Glycerin als Zusatz von 3% auf ihren Einfluss bei der Platinkatalyse untersucht. Wir thaten dies um so lieber, weil sich dieselben Stoffe bereits in sehr grosser Verdünnung als mächtige Verzögerer bei der Oxydation von Sulfitlösungen durch Luft rwiesen hatten, wie Bigelow[1]) auf Veranlassung von Bredig im hiesigen Institut gezeigt hat.

Tabelle 32.

Protokoll Nr. 72. Platin Nr. 6 (filtriert, 37 Tage alt). H_2O_2 Nr. 8.
Stets $^1/_{42}\ H_2O_2 + {}^1/_{30000}\ Pt$.

t	$a-x$	$0.4343\,k_1$	$a-x$	$0.4343\,k_1$
	1.		2.	
	Ohne Zusatz:			
0	19·8		19·8	
4	16·75	0·018	16·7	0·019
9	13·7	0·018	12·95	0·020
14	10·5	0·020	9·85	0·020
20	7·7	0·021	6·9	0·023
300	0·0		0·0	

gegen Wasser ganz erheblich verändert wird durch Gegenwart von H_2O_2, indem sich eine elektr. Doppelschicht bildet oder das Platin Sauerstoff aufnimmt. Die Erscheinung würde dann an das Lippmann-Phänomen erinnern. Vergl. Ostwald, Lehrb. II (1) S. 922; Paschen, Wied. Ann. **40**, 49; Rothmund: diese Zeitschr. **15**, 1; Luggin, ibid. **16**, 677; Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 29; Luggin ibid. 289. Da Platin bekanntlich ebenso leicht wie Quecksilber mit den Anionen der Blausäure und ferner auch mit Schwefelwasserstoff Komplexe bildet und ebenso Hämoglobin sich mit diesen beiden Giften verbindet, so könnte man auch bei der Vergiftung des Platins und beim Blutkatalysator vielleicht eine eben solche Änderung in der Oberflächenspannung annehmen, wie sie beim Quecksilber durch Cyanionen eintritt.

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 493.

Tabelle 32 (Fortsetzung).

t	1. $a-x$	1. $0.4343\,k_1$	2. $a-x$	2. $0.4343\,k_1$
	$+3\,\%$ Alkohol:			
0	24·55		24·55	
4	22·3	0·014	21·6	0·015
9	19·8	0·014	18·3	0·018
14	17·7	0·014	15·3	0·019
20	15·3	0·014	11·85	0·021
Korrektion*:	5·5		4·3	
	$+3\,\%$ Äther:			
0	19·3		19·7	
4	16·9	0·014	17·6	0·012
9	14·2	0·015	15·1	0·013
14	11·75	0·015	13·0	0·013
20	9·5	0·015	10·9	0·013
Korrektion*:	0·0		0·0	
	$+3\,\%$ Glycerin:			
0	21·9		21·9	
4	20·8	0·0062	20·9	0·0058
9	19·5	0·0066	19·7	0·0059
14	18·5	0·0060	18·65	0·0057
20	17·0	0·0063	17·6	0·0055
32	14·8	0·0062	15·2	0·0057
Korrektion*:	2·5		2·6	

Ebenso wurde Amylalkohol zugesetzt, da dieser bekanntlich die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft stark vermindert. Die erhaltenen Resultate ergiebt Tabelle 33.

Tabelle 33.

Protokoll Nr. 82. Platin Nr. 8 (2 Tage alt). H_2O_2 Nr. 7.
Stets $^1/_{46}\ H_2O_2 + {}^1/_{80000}\ Pt + {}^1/_{2000}\ CH_3 . CO_2H$.

t	1. $a-x$	1. $0.4343\,k_1$	2. $a-x$	2. $0.4343\,k_1$	3. $a-x$	3. $0.4343\,k_1$
			Ohne Zusatz:			
0	22·1		22·1		22·1	
12	14·7	0·015	14·3	0·016	14·3	0·016
24	9·9	0·015	9·7	0·015	9·7	0·015
36	7·2	0·014	6·9	0·014	7·0	0·014
			$+1\,\%$ Amylalkohol:			
0	24·5		24·6		24·6	
6	20·9	0·013	20·7	0·014	20·7	0·014
12	18·5	0·011	18·4	0·012	18·2	0·012
24	15·1	0·010	15·0	0·010	15·0	0·010
36	12·9	0·009	12·5	0·009	12·35	0·009
50	10·7	0·008	10·6	0·008	10·4	0·009
Korrektion*:	2·2		2·0		2·0	

* Zur Erklärung der Rubrik Korrektion in obigen Tabellen 32 und 33 sei folgendes bemerkt: Alkohol, Glycerin und Amylalkohol wurden bei Gegenwart von Mangansulfat und Platinflüssigkeit durch unsere verdünnte Permanganatlösung nicht momentan oxydiert, so dass nach Ablauf der Platinkatalyse des H_2O_2 der Endtiter Null gefunden wurde. Dagegen fand bei Gegenwart von bekannten Mengen H_2O_2 ohne Platin ein Mehrverbrauch an Permanganat statt (Katalyse). Um nun den Reduktionswert obiger organischer Zusätze festzustellen, wurde zu 2 ccm des Reaktionsgemisches nach abgelaufener Reaktion eine bekannte Menge H_2O_2 zugegeben, titriert und von der verbrauchten Menge Permanganat die für das Wasserstoffsuperoxyd berechnete Menge Permanganat abgezogen. Der so erhaltene Mehrverbrauch war bei Alkohol 5·5, resp. 4·3 ccm, bei Äther 0 ccm, bei Glycerin 2·5, resp. 2·6 ccm und bei Amylalkohol 2·2, resp. 2·0 ccm Permanganat und wurde bei der Berechnung der Konstanten als Endtiter behandelt, d. h. stets von $a - x$ abgezogen.

Wie wir aus den Tabellen 32 und 33 ersehen, wirken relativ grosse Mengen von Äthyl- und Amylalkohol nur wenig, etwas stärker Äther und am stärksten Glycerin vermindernd auf die Geschwindigkeit der Platinkatalyse ein, doch ist ihre Wirkung bei weitem nicht mit ihrer negativkatalytischen Wirkung auf die Sulfitoxydation nach Bigelow und mit der Wirkung von Blausäurespuren auf die Aktivität des Platins zu vergleichen.

Wie wir bereits auf Seite 335 beim Quarz und auf Seite 280 beim Eisen gesehen haben, ist eine äusserst entwickelte und eventuell gekrümmte Oberfläche, wie sie bei feinen Pulvern und bei Kolloiden vorhanden ist, allein auch nicht immer hinreichend, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu bewirken. Ja wir fanden sogar, dass kolloidales Eisenoxyd weniger wirkt, als gefälltes basisches Eisensalz. Zum Überfluss haben wir uns nun noch davon überzeugt, dass auch andere Kolloide, wie Gelatine, Kieselsäure und frisch gefällte Thonerde keine so erhebliche katalytische Wirkung besitzen, wie die viel geringeren Mengen unseres kolloidalen Platins. Die betreffenden Versuche sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Für Eiweiss hat bereits Schönbein[1]) gezeigt, dass es das Wasserstoffsuperoxyd nicht erheblich katalysiert.

Wir sehen also, dass selbst an so ungeheuer entwickelten Oberflächen, wie wir sie bei den kolloidalen Lösungen von Gelatine, Eisenoxydhydrat und Kieselsäure und bei der Thonerdefällung annehmen müssen, an sich keine erhebliche Katalyse des H_2O_2 eintritt. Es gehört also eine ganz spezifische Natur solcher Oberflächen, wie sie im Platin vorliegt, zur Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Da nach den Versuchen von Spring poliertes Platin auch nicht wirkt, so bestätigt sich in unseren

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 24.

Tabelle 34.

Protokoll Nr. 68 und 78. H_2O_2 Nr. 7.

H_2O_2 Natronwasserglas $^1/_{32}\, Na$			H_2O_2 Natronwasserglas $^1/_{32}\, Na$ + $^1/_{20}\, H_2SO_4$		
t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.
0	21·3	21·5	0	20·3	20·4
30	21·1	21·1	15	20·5	20·4
160	20·2	20·5	90	20·4	20·4
240	19·4	19·9	120	20·2	20·4
340	19·1	19·8	1080	19·9	20·4
1320	15·3	17·1	Über Nacht war die Kieselsäure als Flocken abgeschieden worden.		

$^1/_{52}\, H_2O_2 + {}^1/_{200}\, Al_2(SO_4)_3$* + $^1/_{33}\, NaOH$			$^1/_{62}\, H_2O_2 + {}^1/_{2000}\, CH_3COOH$ + 0·1 % Gelatine		
t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.
0	20·1	20·2	0	17·0	16·9
6	20·1	20·15	16	16·8	16·8
30	20·1	20·1	70	16·8	16·8
90	20·0	20·05	120	16·8	16·8
* als Kalialaun angewandt.			280	16·75	16·8

Versuchen die alte Anschauung, dass diese katalytische Wirkung an ganz spezifische Zustände ganz spezifischer Stoffe gebunden ist.

Kapitel XVII.

Platinchlorwasserstoffsäure katalysiert das Wasserstoffsuperoxyd im Verhältnis zur kolloidalen Platinflüssigkeit nicht merklich.

Da nach der Beobachtung von J. Wagner[1]) Platinchlorid als Katalysator auf die Reaktion zwischen Salzsäure und Permanganat wirkt, war es interessant, nachzusehen, ob dieser Stoff in derselben Grössenordnung das Wasserstoffsuperoxyd katalysiert, wie unsere kolloidalen Platinflüssigkeiten. Das ist bei weitem nicht der Fall, wie Tabelle 35 zeigt.

Trotzdem das Reaktionsgemisch hier vielmal mehr Platin enthält, als bei den Versuchen mit Bredigscher Platinflüssigkeit (vergl. z. B. Tabelle 14), wirkt, wie wir sehen, das als Platinchlorwasserstoff vorhandene Platin im Vergleich zum kolloidalen überhaupt nicht merklich katalytisch auf H_2O_2.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 44. Die Beobachtung von Wagner, dass Permanganat mit konzentrierterem H_2PtCl_6 sich umsetzt, können wir bestätigen.

Tabelle 35.

Protokoll Nr. 78a. $^1/_{48} H_2O_2 + ^1/_{1000} H_2PtCl_6$.

t	$a-x$ 1.	$a-x$ 2.	$a-x$ 3.
0	22·0	22·2	22·2
30	22·0	22·2	22·2
200	22·0	22·2	22·2

C. Schluss.

Kapitel I. Einige der bisherigen Erklärungsversuche der Katalyse.

Obwohl die beiden ersten Vertreter des Begriffes der Katalyse, Berzelius und Mitscherlich, denselben mehr zur Klassifizierung als zur „Erklärung“ der zugehörigen Erscheinungen anwandten[1], und auch Ostwald immer wieder die Notwendigkeit experimenteller Untersuchung derselben betont hat, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die so rätselhaften und so wichtigen Kontakterscheinungen auf andere Vorgänge zurückzuführen.

Die „Erklärung“ von Löw[2]) für die Knallgaskatalyse durch Glassplitter, dass die Gasmoleküle des Sauerstoffs durch Anprallen an scharfen Glaskanten wie mit dem Messer in ihre Atome zerschnitten werden, kann wohl nur als ein historisches Curiosum dafür gelten, wie schwer sich die Wissenschaft von anthropomorphen Rudimenten, die an Lemerys[3]) Atomaufspiessungen erinnern, losmacht.

Durchaus ernst zu nehmen, wenn auch völlig unfruchtbar, sind die mechanistischen Hypothesen, welche Männer wie Liebig, Bunsen u. a. auf Grund der Annahme von einer gewissen Trägheit und Gravitation der Atome zur Erklärung der Katalyse gemacht haben.

So schreibt Liebig[4]) zur Erklärung der Fermentwirkungen: „Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe chemische Thätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt.“

---

[1]) Ostwald, Dekanatsprogramm der philos. Fakultät Leipzig 1898; ferner: Das physik. chem. Institut. Leipzig. Einweihungsrede; sowie Grundriss der allgem. Chem. (3. Aufl.) S. 518.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 374. Man vergleiche die dortige Abbildung.

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch II (2) S. 4.

[4]) Lieb. Ann. **30**, 241 u. 363; **153**, 137. Pogg. Ann. **48**, 106.

Auch in einem bekannten und vortrefflichen Lehrbuche der physiologischen Chemie[1]) findet man noch 1897 folgende „Erklärung" der Enzymwirkung nach Nägeli: „Da die Schwingungen der Enzymmoleküle als besonders lebhafte gedacht sind, so müssen . . . auch die Bewegungen in den Nährstoffmolekülen gesteigert werden. Hierdurch wird aber nach Nägeli das frühere Gleichgewicht in den Nährstoffmolekülen gestört, was bei deren wenig fest gefügten Atomgruppen einen Zerfall in kleinere Moleküle zur Folge hat, während die lebhaft schwingenden, aber stabil gebauten Enzymmoleküle unverändert bleiben."

Verwandt hiermit sind die neuen Hypothesen von Skraup[2]), nach welchen ein neben der Hauptreaktion verlaufender sekundärer (Additions-) Prozess katalytisch die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure vermittelt. Nach Skraup „besitzen die erwähnten Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Resonanz oder auch denen der Influenz, und in rohen Umrissen trifft vielleicht das Bild zu: bei manchen chemischen Prozessen entstehen Schwingungen, die im stande sind, in anderen Molekülen, welche im gewöhnlichen Sinne chemisch unbeteiligt sind, wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Struktur herbeizuführen."

Offenbar von Gravitationsvorstellungen über die chemische Verwandtschaft geleitet, schreibt Bunsen[3]): „Wie die in der Anziehungssphäre von Kohlensäureatomen bei einer gewissen Temperatur noch nicht verbindbaren Knallgasmoleküle bei derselben Temperatur unter sonst völlig gleichen Umständen in der Anziehungssphäre von Sauerstoffatomen verbindungsfähig werden, ebenso sind die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der Anziehungssphäre von Braunstein- oder Platinatomen verbindbar."

In der zweiten Auflage der „Gasometrischen Methoden" hat Bunsen diesen Passus fortgelassen, der Altmeister der physikalischen Chemie scheint also diesen mechanistischen Standpunkt aufgegeben zu haben. Auf demselben mechanischen Boden, dessen Fruchtbarkeit der Leser selbst beurteilen möge, bewegen sich die Spekulationen Hüfners[4]), welche eine recht lesenswerte historische Einleitung besitzen.

---

[1]) Neumeister loc. cit. S. 109.

[2]) Wiener Monatshefte **12**, 110; **11**, 323,

[3]) Gasometr. Methoden 1857, S. 267.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **10**, 148, 385.

Offenbar unter dem Einflusse der damals herrschenden elektrochemischen Theorie von Berzelius hat bekanntlich Schönbein[1]) eine elektropositive und eine elektronegative Form von aktivem Sauerstoff aufgestellt und nimmt an, dass diese auch noch in ihren Verbindungen, den Ozoniden und Antozoniden, verschieden seien. Wasserstoffsuperoxyd soll die positive Form O^+ enthalten. Der O^+ des Wasserstoffsuperoxyds und der O^- eines Ozonids wie MnO_2 sollen sich nach Schönbein unter Entwickelung von neutralem O_2-Gas vereinigen. Schönbein[2]) schreibt: „Wenn nun aber das Platin die Fähigkeit besitzt, dem O^+ des Wasserstoffsuperoxyds die chemische Wirksamkeit des ozonisierten Sauerstoffs zu erteilen[3]) d. h. dieses O^+ in O^- umzukehren, so muss notwendiger Weise dem genannten Metall auch das Vermögen zukommen, $HO + O^+$ gerade so in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie dies meinen Versuchen gemäss das freie Ozon und die Ozonide, z. B. das Bleisuperoxyd, die Übermangansäure u. s. w. thun; denn da das mit dem Platin in Berührung tretende O^+ eines Wasserstoffsuperoxydteilchens in O^- umgekehrt wird, so muss letzteres auch sofort mit dem O^+ des nächst angrenzenden und vom Metall abgelegenen HO_2-Teilchens zu O sich ausgleichen, welches als solches nicht länger mit HO verbunden bleiben kann und seiner Gasförmigkeit halber aus der Flüssigkeit treten muss.“ Wie man sieht, arbeitet hier Schönbein auf anorganischem Gebiete mit ähnlichen Umlagerungshypothesen, wie sie auch jetzt in der organischen Chemie nicht selten sind. Irgend welche Erfolge hat diese Theorie der Katalyse von Schönbein nicht gehabt, der scheinbare Gegensatz zwischen Ozoniden und Antozoniden in der Sauerstoffentwickelung mit H_2O_2 dürfte nur in dem numerischen Unterschiede ihres Oxydationspotentials von denjenigen des H_2O_2 und des Sauerstoffgases liegen (Privatmitteilung von Herrn Prof. Ostwald).

Zahlreich sind auch die chemischen Theorien der H_2O_2-Zersetzung: Nach M. Traube[4]) enthält Wasserstoffsuperoxyd das Sauerstoffmolekül als Ganzes. Wasserstoffsuperoxyd entsteht durch Reduktionsprozesse und wirkt demgemäss auch als Reduktionsmittel. Es reduziert nicht nur die Übermangansäure etc., sondern es reduziert auch die Oxyde der edeln Metalle zu Metallen. „Bei der freiwilligen Zersetzung des

[1]) Eine gute Darstellung vergl. Bodländer, Über langsame Verbrennung S. 443.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (1) **89**, 31.

[3]) Schönbein hat kurz vorher gezeigt, dass Platin dem H_2O_2 die Reaktionsfähigkeit des Ozons und der O^- enthaltenden Ozonide verleiht. Schönbein schreibt Wasserstoffsuperoxyd $HO + O^+$.

[4]) Vgl. Bodländer loc. cit. S. 454.

Wasserstoffsuperoxyds wirkt der aktive Sauerstoff des einen Moleküls auf den Wasserstoff des zweiten unter Entbindung von Sauerstoffgas:"

$$H_2O_2 = H_2O + O$$
$$O + H_2O_2 = H_2O + O_2$$

Schon Schönbein[1]) hat zur Erklärung der katalytischen Wirkung von Bleiessig auf H_2O_2 eine abwechselnde Oxydation und Reduktion des Bleioxyds also successive Addition und Abspaltung des Katalysators angenommen, die wir heute eine schnellverlaufende Reaktion mit langsam verlaufender Folgewirkung[2]) oder Nebenreaktion nennen würden (vergl. Seite 293).

Ähnliche abwechselnde Oxydationen und Reduktionen des Katalysators und auch des Platins durch Wasserstoffsuperoxyd und Knallgas sind dann später wiederholt angenommen worden, so z. B. durch de la Rive[3]), Th. Fairley[4]), Berthelot[5]), Schöne[6]), Bayley[7]) u. a. Das die katalytische Wirkung des Platins auf die Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen mit Sauerstoffgas eine ganz andere Erscheinung ist, als die Oxydation dieser Gase durch den chemisch gebundenen Sauerstoff von Platinoxyden, hat E. v. Meyer[8]) zu beweisen und damit die Hypothese von de la Rive zu widerlegen gesucht.

Ebenso nimmt Traube[9]) bei den hydrolysierenden Fermenten an, dass diese mit Hilfe einer Atomgruppe A des gärenden Körpers zuerst das Wasser zersetzen. A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf eine andere Atomgruppe B des gärenden Körpers zu übertragen.

Die abwechselnde Addition und Abspaltung des Katalysators spielt auch heute noch ein wesentliche Rolle in der Lehre von der Katalyse, z. B. in den bekannten Theorien des Schwefelsäureprozesses nach Clément und Désormes und der Ätherbildung nach Williamson,

[1]) Journ. f. prakt Chem. 1 86, 98.

[2]) Ostwald, Lehrbuch (II) S. 247 f.

[3]) Pogg. Ann. **46,** 489.

[4]) Journ. of. Chem. Soc. (2) **31,** 1 u. 125. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. (5. Aufl.) II (1) 251.

[5]) Compt. rend. **125,** 271. Ann. d. chim. et phys. (7) **13,** 30. Vergl. Bodländer loc. cit. S. 392.

[6]) Lieb. Ann. **192,** 285; **193,** 241.

[7]) Bayley, Phil. Mag. (5) **7,** 126. Jahresber. 1879, S. 180. Vergl. Fehling, Handwörterbuch **3,** 944.

[8]) Journ. f. prakt Chem. (2) **14,** 139.

[9]) Theorie der Fermentwirkungen. Berlin 1858. Fehling, Handwörterbuch **3,** 220.

besonders auf organischem Gebiete, wo zahlreiche experimentelle Thatsachen, die namentlich von Wislicenus[1]) bei der Maleïnsäure und von Skraup[2]) bei derselben Substanz und beim Cinchonin gefunden worden sind, darauf hindeuten. Es muss allerdings auffallen, dass gerade die Stoffe, welche wie Blausäure und Schwefelwasserstoff Additionsprodukte und Komplexe mit Hämoglobin[3]) und Platinoxyden zu bilden im stande sind, gerade auch die katalytischen Eigenschaften dieser Stoffe so enorm beeinflussen können, und zwar hier im negativen Sinne. Über den Einfluss der Addition des Katalysators hat auch J. Wagner[4]) bei der positiv beschleunigten Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure in Gegenwart von Metallsalzen als Katalysatoren einige Thatsachen beigebracht.

In einer älteren Notiz[5]) bringt übrigens Liebig viel rationellere Vermutungen als seine späteren oben erwähnten mechanistischen Spekulationen über die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds, ja man findet hier schon sogar den später auch von Gernez[6]) versuchten Hinweis auf die Auslösung von Gasübersättigungen durch pulverförmige Körper (vergl. diese Abhandlung Seite 333), ebenso wie einen Versuch, die Zersetzung auf eine elektrische Ladung der beiden angrenzenden Phasen zurückzuführen.

Verwandt mit dieser letzten Hypothese ist Hüfners[7]) Hinweis, dass die katalytische Fermentwirkung darin bestehen kann, dass der Zusammenhang der Wasserionen H und OH und das Gefüge der zu hydrolysierenden Substanzen durch die „Zugkraft“ des Katalysators „gelockert“ wird. Nach Nencki[8]) wirken die Fermente dadurch, dass sie die Fähigkeit besitzen, Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff zu spalten. Bei der Annahme einer elektrischen Doppelschicht (vergl. Seite 339 unserer Abhandlung) sind vielleicht solche Spekulationen nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen[9]).

[1]) Abhandl. der Kgl. Sächs. Akad. 1887. van't Hoff, Lagerung der Atome. (2. Aufl.) S. 77. Vergl. auch Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1154; **22**, 534. Wegscheider, Wiener Monatsh. **16**, 136. Friedel-Crafts nach Gattermann, Praxis d. organ. Chemie (2. Aufl.), S. 267.

[2]) Wiener Monatshefte **20**, 571.

[3]) Vergl. Neumeister, loc. cit. S. 577, 579.

[4]) Diese Zeitschr. **28**, 65. [5]) Lieb. Ann. **2**, 26—27.

[6]) Loc. cit. [7]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **10**, 399.

[8]) Die Lehre von den fermentativen Gerinnungserscheinungen. Dorpat 1876. Fehling, Handwörterbuch **3**, 220. Vergl. auch O. Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2125.

[9]) Vergl. auch Bodländer, loc. cit. S. 475—476. Vergl. auch Kennrick, diese Zeitschr. **19**, 625. Kösters, Wied. Ann. **69**, 30.

Ein anderer Gesichtspunkt für die Kontaktkatalyse ist von Faraday[1]) und Liebig[2]) eingeführt worden. Faraday weist darauf hin, dass alle porösen Körper, auch Metalle, eine grosse Menge von Gasen auf ihrer Oberfläche verdichten können, und dass auch diese Wirkung eine für Katalysator und katalysierte Substanz spezifische und auswählende ist.

Bodländer[3]) vermutet, dass fein verteilte Edelmetalle und Mangansuperoxyd durch eine „Oberflächenkondensation der Sauerstoffatome" das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, und dass durch das katalysierende Mangansuperoxyd die „zuerst aus Kaliumchlorat entbundenen Sauerstoffatome" schnell zu Molekülen kondensiert werden. Auch Wasserstoff ist in den Metallen nach Hoitsema[4]) bei niederen Drucken einatomig, und darauf soll nach Bodländer seine grössere Reaktionsfähigkeit in Gegenwart derselben beruhen.

Auch auf die Verschiedenheit der Löslichkeiten[5]) des Knallgases und seines Reaktionsproduktes, des Wassers, im Platin weist Faraday hin. Auch heute ist Faradays Erklärung noch ganz plausibel. Das Platin etc. würde also die Rolle eines Mediums spielen, in welchem der Vorgang wegen der höheren Konzentrationen der reagierenden Stoffe und wegen einer eventuell grösseren Geschwindigkeitskonstante in diesem Medium[6]) schneller verliefe, als ohne dies Medium. Ob die metallischen und daher ganz speziellen optischen und elektrischen Eigenschaften der katalysierenden Metalle und Superoxyde hierbei eine Rolle[7]) spielen, mag noch dahingestellt bleiben.

Bereits Faraday[8]) weist auf die Analogie der katalytischen Auslösung von Reaktionen mit der auslösenden Wirkung hin, welche durch „Keime" auf die Bildung metastabiler Phasen bei Übersättigungen von Dämpfen oder Überkühlung von Flüssigkeiten ausgeübt wird. Zu jeder

---

[1]) Phil. Trans. 1834. Ostwalds Klassiker Nr. 87, S. 25.

[2]) Liebig, Pogg. Ann. **17**, 101. Vergl. auch Ostwald, Dekanatsprogramm S. 26 u. 28.

[3]) Loc. cit S. 425, 429—431.

[4]) Diese Zeitschr. **17**, 40.

[5]) Unseres Erachtens hat also auch vielleicht die Thatsache Bedeutung, dass das katalytische Platin oder Palladium eine Art von halbdurchlässiger Wand für O_2 und H_2 bildet. Vergl. van't Hoff, Vorlesungen II, 32; diese Zeitschr. **5**, 329. Ramsay, ibid. **15**, 518. Nernst, ibid **6**, 37.

[6]) Vergl. Menschutkin, diese Zeitschr. **1**, 611; **6**, 41. van't Hoff, Vorlesungen I, 205, 217. Ostwald, Grundriss. (3. Aufl.) S. 303.

[7]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie. (2. Aufl.) S. 365, 378; diese Zeitschr. **13**, 531. Brühl, ibid. **30**, 35. Drude, Physik des Äthers. S. 570.

[8]) Ostwalds Klassiker Nr. 87. S. 33.

solcher Auslösung gehört aber, wie Faraday hervorhebt, eine spezifische Art der Keime, was ebenfalls mit den Erfahrungen bei der Kontaktkatalyse stimmt. Nach neueren Anschauungen würden wir von diesem Standpunkt aus sagen, dass z. B. das H_2O_2 katalysierende Platin einem Systeme angehört, dessen Bestandteile Platin, Wasser und Sauerstoffgas sind, und worin die Phasen Wasser und Sauerstoffgas neben Platin (event. neben seinem Oxyd oder einer Sauerstofflösung im Platin als event. vierter Phase) stabiler sind als die Phasen H_2O_2-Lösung und deren Dampf. Die Platinteilchen würden dann dieselbe Rolle in der (nur thermodynamisch) in Bezug auf Sauerstoffgas übersättigten H_2O_2-Lösung haben, welche Krystallfragmente von Natriumacetat beim Eintragen in eine übersättigte Natriumacetatlösung spielen [1]. Für diese Frage scheint eine Beobachtung von F. Haber und S. Grinberg [2]) wertvoll, welche durch die schnellere Depolarisation einer mit Sauerstoff beladenen Platinelektrode in Gegenwart von H_2O_2 nachwiesen, dass die geringsten, mit der Titansäurereaktion nachweisbaren Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen mit dem Sauerstoff an Platinoberflächen nicht dauernd verträglich sind.

Sehen wir von den mechanistischen Spekulationen ab, so können wir die vorhandenen Erklärungsversuche der Katalysen in folgende Gruppen einteilen:

1. Die Annahme einer Reaktion mit Folgewirkung, also in zwei Stadien. Hierher gehören sowohl die elektrische Theorie von Schönbein, die Holoxydtheorie von Traube, sowie die Additions- und Wiederabspaltungshypothesen nach Clément und Désormes, Schönbein, de la Rive, Schöne, J. Wagner, Haber u. a. auf anorganischem und von Williamson, Wislicenus u. a. auf organischem Gebiete.

2. Die Annahme, dass die Kontaktsubstanz nur als Phasenkeim in einem metastabilen Systeme wirkt. Hierher gehören die Ansichten von Faraday, Gernez und die von uns soeben als möglich hingestellte Impfwirkung.

3. Die Ansicht, dass bei der Katalyse die Grenzschicht zwischen den beiden Phasen eine wesentliche Rolle spielt infolge der durch Konzentrationsvariation möglichen Änderung der Oberflächenspannung oder von elektrischen Doppelschichten. Hierher gehören die Hypothesen von J. J. Thomson, Spring, Hüfner und unsere Fussnote Seite 338—339.

4. Die Ansicht, dass lediglich die Änderung des Mediums, als welches die Kontaktsubstanz zu betrachten ist, und in welchem die eigent-

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrb. II (2) 704—784. Tammann, Wied. Ann. **62**, 288.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 44.

liche Reaktion nach Übergang der beteiligten Stoffe in dasselbe stattfindet, und eventuell auch die höhere Konzentration infolge grosser Löslichkeit in der Kontaktsubstanz und ein anderes Molekulargewicht die schnellere Reaktion bewirken. Hierher gehören die Bemerkungen über Verdichtung von Faraday, Liebig und die Hypothese von Bodländer über die schnellere Reaktion einatomiger im Metall gelöster Gase, sowie vielleicht die Hypothese von Nencki.

Wir wagen es nicht, auf Grund anderer[1]) und unserer bisherigen Versuche irgend eine der vorhandenen Theorien zu bevorzugen. Quantitative Rechenschaft über die katalytischen Phänomene hat bisher keine gegeben, auch sind wohl verschiedene Gruppen von Katalysen zu unterscheiden (vergl. J. Wagner, l. c. S. 78), besonders auch homogene und heterogene Katalysen. Es wäre allerdings interessant, die Entscheidung zu versuchen, insbesondere Reaktionen mit Folge- oder Nebenwirkungen quantitativ zeitlich verfolgen zu können und aus ihnen synthetisch den katalytischen Zeitverlauf vorauszuberechnen. Besonders dankbar würde es sein, wenn es gelänge, die beiden Stadien der Reaktion mit Folge- oder Nebenwirkung durch spezifische positive und negative Katalysatoren ihrerseits einzeln und ungleich zu beeinflussen und das Ergebnis zu beobachten. Eine wissenschaftliche Lösung des katalytischen Problems muss in der anorganischen Technik den fundamentalen Betrieben der SO_3-Fabrikation[2]) und des Deaconprozesses, der Theorie[3]) des Auerstrumpfes ebenso erwünscht sein, wie dem Gärungstechniker, dem Physiologen und dem Synthetiker auf organischem Gebiete. Wir können aber nach Schönbein[4]), „vorerst wohl nichts anderes thun, als die durch die besagte eigentümliche Wirksamkeit verursachten Erscheinungen und deren Beziehungen zu einander möglichst vollständig und genau festzustellen, auf welchem Wege es uns vielleicht späterhin gelingen dürfte, tiefer in diese Geheimnisse einzudringen.“

Kapitel II. Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse unserer ca. 850 hier nur zum Teil wiedergegebenen Messungsreihen sind also folgende:

[1]) Hierbei sind auch die Untersuchungen von Ramsay, Mond und Shields, diese Zeitschr. **19**, 25; **25**, 657; **26**, 109; **28**, 368; de Hemptinne, ibid. **27**, 429; Thoma, ibid. **3**, 69; Krakau, ibid. **17**, 689; Berliner, Wied. Ann. **35**, 791 zu berücksichtigen.

[2]) Wir sind im Begriff, auch die Metallkatalyse für die SO_3-Synthese zu studieren.

[3]) Vergl. H. Bunte, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. S. 844.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **105**, 206.

Es wurde an einer Reihe von Reaktionen gezeigt, dass die Kontaktwirkung der Metalle häufig dieselbe ist wie die der organischen Fermente.

Die Bredigsche Platinflüssigkeit wirkt bei einer Reihe von Reaktionen wie Platinmohr und wie organische Fermente und hat den Vorteil, die Menge des Platins dosieren und äusserst fein verdünnen zu lassen.

Es wurde daher zum erstenmal die Platinkatalyse quantitativ mit den Methoden der chemischen Kinetik messbar und man erhielt in Parallelversuchen gleiche Resultate bei der Zersetzung des H_2O_2, die nach Schönbein das Urbild aller Gärungen und auch allen organischen Fermenten eigentümlich ist.

Es wurde festgestellt, dass das Platin noch in einer Verdünnung von 1 *Pt* (in g-Atomen) in ungefähr 70 Mill. Litern die H_2O_2-Zersetzung merklich beschleunigen kann, ebenso wurde festgestellt dass in alkalischen Systemen noch 1 Mol MnO_2 in ungefähr 10 Millionen, Co_2O_3 in 2 Millionen, CuO_2 in 1 Million und PbO_2 in 1000 Litern Wasser merklich das H_2O_2 katalysiert, nicht merklich aber $Fe(HO)_3$. In saurer Lösung ist die Wirkung der genannten Stoffe viel kleiner, am stärksten wirkt hier aber Eisen, dann folgen Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Blei. Kolloidales Eisenoxydhydrat wirkt viel langsamer als ein Zusatz der gleichen Menge neutralen Ferrosulfats, wobei wahrscheinlich basisches Ferrisulfat sich abscheidet. Der Säureüberschuss hat grossen Einfluss, wahrscheinlich wegen Änderung der Hydrolyse.

Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysierenden Platins erwies sich die H_2O_2-Zersetzung in neutraler und saurer Lösung nach ihrer quantitativ bestimmten Geschwindigkeitsgleichung als eine monomolekulare Reaktion.

Es wurde gezeigt, dass in alkalischer Lösung das H_2O_2 kein einheitlicher Stoff mehr ist, sondern zum Teil als Säure fungiert. Da dieser Zustand keine eindeutige Funktion des Permanganattitres mehr ist, so sind vorläufig die Gleichungen der chemischen Kinetik auf H_2O_2 in alkalischer Lösung nicht anwendbar, bis die Isotherme der Hydrolyse für H_2O_2-Salze bekannt ist. Die charakteristische Kurve mit Maximum, welche Jacobson bei Katalyse des alkalischen H_2O_2 durch organische Fermente und O. Sullivan und Tompson für das Invertin mit Rohrzucker und Säure gefunden hatten, wurde auch für das Platin wiedergefunden.

Die Analogie der Platinflüssigkeit zu den organischen Fermentlösungen besteht auch darin, dass sie freiwillig langsam, rascher bei

gewissen Zusätzen und beim Erwärmen ihren Zustand und damit ihre katalytische Wirksamkeit ändert. Eine bestimmte Ordnung der katalysierten Reaktion konnte beim Platin aber deshalb gefunden werden, weil diese Zustandsänderung des Platins zum Unterschied von den organischen Fermenten meist viel langsamer verläuft, als die eigentliche katalysierte Reaktion, die H_2O_2-Zersetzung. Da ferner auch die Reaktionsprodukte hier keinen merklichen lähmenden Einfluss haben, so trat bei der H_2O_2-Katalyse nicht das bekannte falsche Gleichgewicht, die von der Fermentmenge etc. abhängige Grenze der Reaktion auf, wie sie den meisten organischen viel empfindlicheren Fermenten charakteristisch ist. Doch sind auch bei der anorganischen Kontaktwirkung solche Fälle[1]) falschen Gleichgewichts und andererseits auch bei den organischen Fermenten Fälle echten, umkehrbaren Gleichgewichtes angegeben worden.

Durch Elektrolyte wird der kolloidale Zustand und damit auch die Aktivität der Platinflüssigkeit beeinflusst, was ebenfalls für organische Fermente zutrifft. Diese Beeinflussung ist häufig eine zeitliche und messbar langsam sich vollendende.

Die Katalyse nimmt mit der Konzentration des Platins schnell zu, und zwar nicht proportional derselben. Bei Verdünnung mit reinem Wasser erhielt man für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Platinkonzentration. Die Funktion erinnert lebhaft an die Formel von Ikeda für die Desinfektionsversuche von Paul und Krönig. Die Exponentialformel wird aus naheliegenden obengenannten Gründen ungültig bei Elektrolytzusatz.

Solange die freiwillige Zustandsänderung des Platins während der Katalyse relativ langsam im Verhältnis zu dieser verläuft, gilt für die Temperaturfunktion der katalysierten Geschwindigkeit die Gleichung von Arrhenius. Indessen wurde gezeigt, dass das Platin, namentlich in Gegenwart von Elektrolyten, bei höherer Temperatur seine Wirksamkeit erheblich und merklich schnell vermindern kann, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass man bei höherer Temperatur nach genügend langer Vorwärmung ein ähnliches Temperaturoptimum der Katalyse erhält, wie es für organische Fermentlösungen charakteristisch ist.

Das Licht hat keinen erheblichen Einfluss auf die Platinkatalyse des H_2O_2, doch giebt es nach Kistiakowsky andere Umstände, unter denen H_2O_2 höchst lichtempfindlich ist.

[1]) Vergl van't Hoff, Études de dyn. chim. S. 60. Gautier und Hélier, diese Zeitschr. **20**, 610; Ann. chim. phys. (7) **10**, 521; **11**, 78. Duhem, Traité de méchan. chim. I, 218 (vergl. aber Bodenstein, diese Zeitschr. **30**, 137). Vergl. andererseits Hill, Journ. of chem. Soc. Trans. **73**, 634.

Ganz besonders auffallend ist die Analogie der Platinflüssigkeit zu den Fermenten und dem Blute bezüglich ihrer Eigenschaft, durch geringe Spuren gewisser Gifte inaktiviert zu werden: $^1/_{1000000}$ Mol. HCN im Liter wirkt bereits merklich verzögernd, nicht viel weniger H_2S und sehr stark auch Quecksilberchlorid. Bei der Wirkung der Blausäure auf Platin wurden dieselben „Erholungserscheinungen" beobachtet, wie bei den organischen Fermenten. Manche Stoffe aber, welche auf gewisse organische Fermente giftig wirken, schädigen das Platin nicht erheblich und umgekehrt. Man wird überhaupt gut thun, die Analogie nicht allzu weit zu treiben, obwohl sie häufig ganz erstaunlich gross ist.

Die Theorie von Gernez, dass das Platin nur ebenso auf H_2O_2 wirke, wie lufthaltige Körper auf übersättigte Gaslösungen, konnte nicht bestätigt werden, auch der kolloidale Zustand und Krümmung der Oberfläche (Spring) allein scheint nicht die Katalyse zu bedingen. Platinchlorwasserstoff wirkt im Verhältnis zur Bredigschen Platinflüssigkeit nicht merklich katalytisch auf H_2O_2. Zum Schluss wurde eine Übersicht über die vorhandenen Theorien der Katalyse gegeben, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, indem wir Herrn Prof. Dr. W. Ostwald für seine wertvollen Ratschläge und sein freundliches Interesse an dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Oktober 1899.

Über die Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat bei 32° durch Zusatz von Kaliumnitrat.

Von

Wolf Müller.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Änderung eines Umwandlungspunktes durch Zusatz von Fremdkörpern ist schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Es sind dabei hauptsächlich zwei Kategorien von Umwandlungen zu unterscheiden, einmal das vollständige oder teilweise Schmelzen krystallwasserhaltiger Salze in ihrem Krystallwasser und andererseits die Umwandlungen von krystallwasserfreien Salzen. Die erste Art der Umwandlungen wurde in den Arbeiten von Löwenherz[1]) und van't Hoff und Dawson[2]) untersucht, das Resultat war, dass im Falle von Glaubersalz für die Erniedrigung die Formel $\frac{0.02\,T^2}{q}$ gilt, und dass in beiden Fällen gleichionige Salze eine normale Depression hervorrufen. Auf die andere Art der Umwandlungen beziehen sich die Arbeiten von Bellati und Lussana[3]) und von Rothmund[4]). Bellati und Lussana untersuchten die Änderung des Umwandlungspunktes von Kaliumnitrat bei 127·8° durch Zusatz von anderen Nitraten, jedoch ist die theoretische Deutung, welche sie ihren Versuchen gaben, nicht einwandsfrei. Eine einwandsfreie Formel für derartige Änderungen gab Rothmund in seiner Abhandlung, indem er aus der van't Hoffschen Theorie der festen Lösungen[5]) die Erniedrigung t ableitete. Er kam zu dem Resultat, dass man bei derartigen Umwandlungen isomorpher Körper den gelösten Körper in beiden Modifikationen des Lösungsmittels annehmen müsse, um allgemeine Schlüsse ziehen zu können. Ferner zeigte er in dem experimentellen Teil seiner Arbeit, dass Zusatz von kleinen Mengen

---

[1]) Diese Zeitschr. 18, 70 (1895). [2]) Diese Zeitschr. 22, 598 (1897).

[3]) Atti della R. Istituto Veneto (7) 2, 995 (1891).

[4]) Diese Zeitschr. 24, 705 (1897).

[5]) Diese Zeitschr. 5, 322 (1891).

Tetrachlorkohlenstoff den Umwandlungspunkt von Tetrabromkohlenstoff normal herabsetzt, d. h., dass die molekulare Erniedrigung konstant blieb. Er schliesst daraus, dass der gelöste Stoff und folglich auch das Lösungsmittel in beiden Modifikationen das gleiche Molekulargewicht habe.

Bodländer wendet in seiner zusammenfassenden Arbeit über feste Lösungen[1]) gegen die Schlüsse von Rothmund ein, dass der Nachweis für den Übergang von Chlorkohlenstoff in die zweite Modifikation nicht erbracht sei und folglich der Schluss auf das Verhältnis der Molekulargrössen in beiden Modifikationen nicht sicher sei. Es war deshalb von Interesse, einen Fall zu untersuchen, bei dem das Vorhandensein des gelösten Körpers in beiden Phasen sicher war, und bei dem die Umwandlungswärme bekannt war. Ausserdem war eine zwischen 0 und 100° liegende Temperatur erwünscht, denn bei den Bestimmungen von Bellati und Lussana sind die thermometrischen Angaben sehr unsicher. Die komplizierenden Verhältnisse, welche Rothmund von einem Salz absehen liessen, schienen mir nicht so sehr zu fürchten zu sein, weil ja nach den obenerwähnten Untersuchungen von Löwenherz[2]), van't Hoff und Dawson[2]) ein gleichioniges Salz in geringer Menge neben einem anderen eine normale Erniedrigung gab, also sehr wenig oder gar nicht dissociiert ist, was für die feste Lösung jedenfalls auch zutrifft. Ein für die Untersuchung sehr geeigneter Punkt schien der Umwandlungspunkt von Ammoniumnitrat bei 32° zu sein, der verschiedentlich[3]) untersucht war. Auch hatte Rettgers[4]) nachgewiesen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation von NH_4NO_3 mit KNO_3 eine isodimorphe Mischreihe bildet, und er hält es für sehr wahrscheinlich, dass KNO_3 mit der zwischen 32 und 80° stabilen Modifikation des Ammoniumnitrates vollkommen isomorph sei. Auch die Umwandlungswärme war von Bellati und Romanese[5]) zu 5·02 Kal. bestimmt. Da jedoch das Salz aus der Luft Wasser anzieht, wurden zunächst Versuche gemacht, ob Zusatz von Wasser den Umwandlungspunkt ändere. Die Versuche wurden so angestellt, dass *a* der Punkt mit trockenem Salz unter Petroleum und *b* von Salz unter der gesättigten Lösung bestimmt wurden. Es ergab sich als höchste Zahl unter mehreren Bestimmungen für *a* 31·8 und für *b* 31·95 (unkorr.).

---

[1]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Beilageband 12, 100. [2]) loc. cit.

[3]) Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Göttinger Preisschrift 1892. S. 33 ff.

[4]) Diese Zeitschr. 4, 622. 626 (1890).

[5]) Atti del Ist. Veneto (6) 4, 1395 (1885—1886).

Der Punkt unter Verwendung von Lösung war etwas höher, was bei der geringen Umwandlungswärme durch den schnelleren Vollzug der Umwandlung in Berührung mit der Lösung leicht erklärlich ist. Zusatz von Kaliumnitrat ergab eine beträchtliche Depression des Umwandlungspunktes. Die definitiven Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Der Apparat war eine grosse Ausführung des Beckmannschen, das Gefriergefäss hatte einen Durchmesser von 4·5 cm. Der Luftmantel stand in einem kleinen Thermostaten, der durch einen Toluolregulator etwa 2 bis 3° unter der Umwandlungstemperatur gehalten wurde. Als Thermometer diente ein in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Beckmannsches. Zur Ausführung eines Versuches wurden etwa 100 g reines trocknes Ammoniumnitrat, das zwei Tage im Trockenschrank auf 100° erhitzt war und warm in einem Vakuumexsikkator gebracht worden war, in das Gefriergefäss eingewogen, dazu etwa 15 bis 20 g Wasser gegeben und die genau gewogene Menge Kaliumnitrat. Die ganze Masse wurde bei etwa 80° geschmolzen, unter Umrühren erkalten gelassen; war die Temperatur auf etwa 35° gesunken, wurde zur Bestimmung des Wassers gewogen, dann das Thermometer eingesteckt und unter Umrühren der Gang beobachtet. Die eintretende Unterkühlung betrug höchstens 0.2°. Die Bestimmungen an reinem Salz ergaben als Umwandlungspunkt 5·450° = 32·2° (korr.) als die höchsten drei Beobachtungen, und diese Zahl wurde als Grundwert für die Umwandlungstemperatur angenommen. Um die Konzentration der vorhandenen festen Lösung zu bestimmen, wurde die Löslichkeit des Ammoniumnitrates bei 28° zu 210 und bei 31·9° zu 266 Teilen auf 100 Teile Wasser nach den im van't Hoffschen Laboratorium ausgebildeten Methoden der Löslichkeitsbestimmung[1]) bestimmt. Daraus wurde für jede Umwandlungstemperatur die zugehörige Löslichkeit interpoliert. Um die Menge Kaliumnitrat, welche in der festen Lösung verblieb, zu bestimmen, wurde die Menge Kaliumnitrat, welche in einem System von 100 g NH_4NO_3 18·0 g H_2O und 1·5078 g KNO_3 in Lösung ging, bestimmt. Es ergab sich, dass auf 100 g gesättigter Lösung 1·178 g KNO_3 in Lösung gingen. Aus diesem Resultat wurde die in Lösung befindliche Menge KNO_3 interpoliert, wobei überall linearer Zusammenhang angenommen wurde, was bei den kleinen angewandten Konzentrationen jedenfalls zulässig ist. Die Differenz zwischen der im ganzen zugesetzten und der in Lösung befindlichen Menge KNO_3 wurde für die Konzentration der festen Lösung in Rechnung gebracht. In folgender Tabelle sind in den ersten drei

[1]) z. B. Meyerhoffer und Saunders, diese Zeitschr. 28, 464 ff. (1899).

Kolonnen die angewandten Mengen NH_4NO_3, H_2O und KNO_3 angegeben, dann in vier die Menge festen Ammoniumnitrats und in fünf die Menge festen Kaliumnitrats, C ist die Konzentration in Molekülen auf 100 g Lösungsmittel, $t_0 - t_1$ ist die beobachtete Depression $\frac{t_0 - t_1}{c}$, die molekulare Erniedrigung, die Berechnung von $\frac{t_0 - t_1}{c}$ in 9. wird nachher mitgeteilt werden. Jede einzelne Querreihe entspricht dem Mittel aus zwei bis vier Beobachtungen.

NH_4NO_3	H_2O	KNO_3	NH_4NO_3 fest	KNO_3 fest	C	$t_0 - t_1$	$\frac{t_0 - t_1}{c}$	$\frac{t_0 - t_1}{c}$ ber.
102	20·2	0·0414	48·3	0·0277	0·000568	0·195	343	317
101·7	15·2	0·0523	61·3	0·0384	0·000620	0·185	298	316
106·58	17·99	0·1071	59·61	0·0644	0·00107	0·338	316	305
102	20·2	0·0922	49·08	0·0593	0·00119	0·345	288	303
102	19·4	0·1908	51·8	0·1142	0·00218	0·622	285	288
106·5	17·21	0·2644	62·4	0·1662	0·00264	0·760	288	282
106·5	16·15	0·4052	65·7	0·2570	0·00388	1·018	262	272
106·5	15·4	0·8066	69·23	0·5341	0·00764	1·820	244	249

Wie man aus der Tabelle sieht, sinkt der Wert der molekularen Depression mit Zunehmen der Konzentration. Diese Thatsache lässt sich aus der von Rothmund abgeleiteten Formel erklären. Diese lautet $t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{q}(c_2 - c_1)$, worin $t_0 - t_1$ die Depression, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes des reinen Lösungsmittels, c_2 und c_1, die Konzentrationen in den beiden Modifikationen des Lösungsmittels in Molekülen pro 100 g und q die Umwandlungswärme in Kalorien bedeutet. Nimmt man mit Rothmund die Gültigkeit des Verteilungssatzes für feste Lösungen an, so ist $c_1 = c_2^n K$, worin n das Verhältnis der Molekulargewichte in der ersten und zweiten Modifikation angiebt. Daraus folgt:

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{q} c_2 (1 - K c_2^{n-1}); \quad \frac{t_0 - t_1}{c_2} = \frac{RT^2}{q}(1 - K c_2^{n-1}).$$

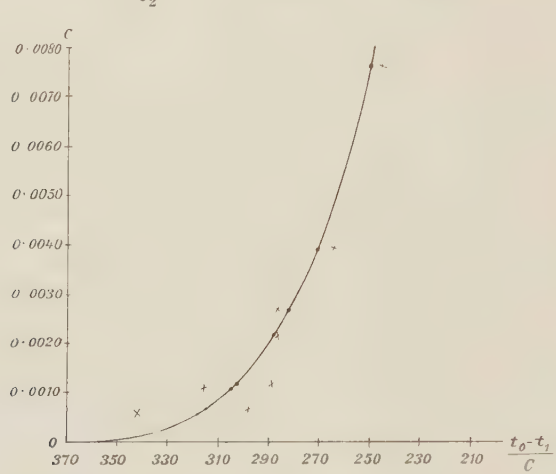
Diese letzte Gleichung ergiebt für die Abhängigkeit von c von $\frac{t_0 - t_1}{c}$ eine Kurve n^{ter} Ordnung (siehe Fig.). In der Figur sind die Werte von c als Ordinaten und $\frac{t_0 - t_1}{c}$ als Abscissen gezeichnet. Der Punkt 0 auf der Abscissenaxe ist mit 370 bezeichnet, weil sich aus den Daten $T = 305{\cdot}2$; $R = 0{\cdot}02$ und $q = 5{\cdot}02$ der Wert $\frac{RT^2}{q}$ als

Grenze der molekularen Erniedrigung für die Konzentration 0 berechnet. Es ergab sich, dass für den Wert $n - 1 = 1/3$ der Ausdruck

$$\frac{370 - \frac{T_0 - t_1}{c_2}}{c_2^{n-1}}$$

konstant blieb. Durch den Mittelwert der Konstanten berechnet sich die Gleichung in anderer Form als:

$$\frac{t_0 - t_1}{c_2} = 370\,(1 - 1{\cdot}72\,\sqrt[3]{c_2}).$$



Die Werte $\frac{t_0 - t_1}{c}$ in der letzten Kolonne der Tabelle sind nach diesem Ausdruck berechnet. In der Zeichnung bedeuten die Sterne die beobachteten Punkte, während die Kurve durch die berechneten durchgezogen ist. Die Übereinstimmung der Berechnung mit der Beobachtung ist in den Fehlergrenzen genügend. Wir erhalten nun für den Ausdruck $\frac{c_1}{c_2^n} = K$ durch Einsetzen $\frac{c_1}{c_2^{4/3}} = 1{\cdot}72$, d. h. das Molekulargewicht des Kaliumnitrats in der unterhalb 30 stabilen Modifikation ist $4/3$ desjenigen in der oberhalb stabilen Modifikation. Die einfachste Annahme hierfür ist $m_1 = 4$ und $m_2 = 3$. Da nun nach van't Hoff die isomorphen Substanzen in Mischkrystallen das gleiche Molekulargewicht haben, so kann man für das Ammoniumnitrat dasselbe aussagen, so dass unter den gemachten Voraussetzungen sich die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° darstellen würde als ein Zerfall vierfacher Moleküle in dreifache. Auch die Versuche von Bellati[1])

[1]) Bellati und Romanese, loc. cit.

und Lussana an Kalium- und Thalliumnitrat ergeben derartige Parabeln, deren Konstanten aber wegen der grossen Fehlergrenzen der Versuche hier nicht berechnet wurden.

Die Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass das Sinken der molekularen Depression mit steigender Konzentration sich aus der Formel von Rothmund erklären lässt, und dass man nach dem heutigen Standpunkt das Resultat nach einer Spaltung des Moleküls bei der Umwandlung interpretieren kann. Inwieweit diese Annahmen berechtigt sind, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Diese Versuche wurden begonnen im physikalischen Institut zu Münster i. W. und vollendet in den Ferien im physikalischen Institut von Stockholms Hogskola. Ich danke hier gern Herrn Professor Dr. E. Ketteler für die Unterstützung durch die Mittel des Instituts, ganz besonders aber Herrn Professor Dr. Svante Arrhenius für die Gastfreundschaft an Stockholms Hogskola.

Stockholm, September 1899.

Über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen.

Von

Hans Euler.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Zur quantitativen Bestätigung der modernen Lösungstheorien dürfte die Bedeutung eines bisher weniger beachteten Problems immer mehr hervortreten, das folgendermassen formuliert werden kann:

„Welche Änderung erleidet das Wasser durch Zusatz von darin löslichen Substanzen, bezw. in welchem Zustande befindet sich das Wasser verdünnter Lösungen?"

Ganz besonders den Elektrolyten scheint die Fähigkeit zuzukommen, schon in sehr niedriger Konzentration das Wasser sehr erheblich zu verändern. So wird dessen Dissociationsgrad und damit die chemische Aktivität durch Salze erhöht, wodurch, wie ich kürzlich zu zeigen versucht habe[1]), die katalytische Neutralsalzwirkung ihre Erklärung findet; die scheinbare Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für das Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte deutet auf die Vergrösserung der dissociierenden Kraft des Wassers durch die anwesenden Ionen hin[2]); die Salze verändern die Dichte, die Oberflächenspannung und in höherem oder geringerem Grade die meisten physikalischen Eigenschaften des Mediums.

Auffallend stark vermögen Elektrolyte die Lösungskraft des Wassers zu beeinflussen.

Einen Experimentalbeitrag zur Kenntnis dieser Wirkung zu liefern, war der nächste Zweck der vorliegenden Arbeit.

Für zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion ist die Grundlage zur Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung zuerst von van't Hoff[3]), und zwar

---

[1]) Über Katalyse durch Neutralsalze, Öfversigt af Vetensk. Akad. Förh. 1899. Nr. 5, p. 465.

[2]) Siehe H. Euler, diese Zeitschr. **29**, 603 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 482 (1889). Siehe auch van't Hoff-Paul, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897.

in der mit Reicher ausgeführten Arbeit über die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung angegeben worden; eine eingehende Bearbeitung dieses Problems hat Nernst[1]) geliefert.

Ebenfalls Herrn Nernst verdanken wir die theoretische und experimentelle Begründung des zweiten allgemeinen Löslichkeitsgesetzes[2]). Nach demselben ist die relative Erniedrigung der Löslichkeit, welche ein Lösungsmittel einem zweiten gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle des fremden Stoffes dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels. Dieses Gesetz, das sich denjenigen der Gefrierpunkts- und der Dampfdruckerniedrigung anreiht, beruht auf der Analogie zwischen Dampfdruck und Lösungsdruck.

Für einen Fall, in welchem die beiden in nicht zu grosser Konzentration im Wasser befindlichen Stoffe ineinander (praktisch) unlöslich sind und auch sonst in keinerlei Wechselwirkung treten, sagen die beiden erwähnten Gesetze nichts aus, und wir können auch eine gegenseitige Beeinflussung ihrer Löslichkeit nicht erwarten. Für sehr grosse Verdünnungen ergiebt sich im Gegenteil als unmittelbare Konsequenz der osmotischen Theorie die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes auch für Lösungen. Dasselbe ist im besagten Gebiete wirklich für mehrere Paare von Nichtelektrolyten von Meyer Wildermann[3]) experimentell scharf bestätigt worden.

H. Jahn hat auch eine thermodynamische Ableitung des Satzes gegeben (zunächst für die Absorption eines Gases in einer Lösung) und führt folgende Gültigkeitsbedingungen an:

a. Das Gas darf auf das Lösungsmittel und den gelösten Stoff nicht chemisch einwirken.

b. Das Molekulargewicht des Gases muss in der flüssigen und in der gasfömigen Phase dasselbe sein.

c. Die als Absorptionsmittel verwendeten Lösungen müssen verdünnte sein, da nur für solche die Planckschen Formeln gültig sind.

Frühere Untersuchungen.

Es werden hier nur diejenigen Versuche in Betracht gezogen, bei welchen die Verdünnung beider gelöster Substanzen eine solche war, dass eine wenigstens noch angenäherte Gültigkeit der Gasgesetze angenommen werden kann. Für konzentriertere Lösungen wird die Er-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372 (1889). [2]) Diese Zeitschr. 6, 16 (1890).
[3]) Diese Zeitschr. 25, 711 (1898).

scheinung der Löslichkeitsbeeinflussung allzu kompliziert, um bei den geringen theoretischen Kenntnissen, die man betreffs konzentrierter Lösungen besitzt, diskutiert werden zu können.

Als „mässig verdünnt“ wurden noch diejenigen Lösungen angesehen, welche 1 g-Molekül im Liter enthalten.

Die Zahl der nach dieser notwendigen Begrenzung zu berücksichtigenden Arbeiten ist gering. Es sind im wesentlichen die Untersuchungen über Gasabsorption[1]) von Steiner[2]), Gordon[3]) und W. Roth[4]).

Steiner hat die Absorption von Wasserstoff in Lösungen von KCl, KNO_3, K_2CO_3, $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $LiCl$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und Rohrzucker studiert.

Leider sind die $^1/_1$-Normallösungen der Salze und des Zuckers die verdünntesten der von ihm untersuchten Lösungen. Folgender Auszug aus der dort gegebenen Tabelle der „Äquivalentdepression“ φ des Absorptionskoëffizienten enthält die hier interessierenden Daten.

$\Phi = \frac{0{\cdot}01883 - \beta}{m}$; β stellt den Absorptionskoëffizienten der Lösungen bei 15° dar; unter m ist die Anzahl der im Liter gelösten Salzmolekeln angeführt; die Werte für $m = 0$ sind graphisch extrapoliert.

Tabelle 1.

Äquivalentdepression φ des Absorptionskoëffizienten.

	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$		$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$
	0·00	0·00	0·00		0·00	0·00	0·00
$LiCl$	36	309	279	$^1/_2\,MgSO_4$	52	432	381
KNO_3	47	359	303	$^1/_2\,ZnSO_4$	52	437	385
KCl	46	381	333	$^1/_2\,Na_2SO_4$	62	513	446
$NaNO_3$	47	387	341	$^1/_2\,K_2SO_4$	66	545	458
$^1/_2\,CaCl_2$	46	390	344	$^1/_2\,Na_2CO_3$	66	543	458
$NaCl$	46	405	369	$C_{12}H_{22}O_{11}$	63	603	576

Von den allgemeineren Resultaten, welche der Verfasser aus seinem Material entnahm, ist das interessanteste, dass „die Erscheinungen bei Zucker stark von dem abweichen, was für Salze gefunden wurde“. In der graphischen Darstellung seiner Ergebnisse durchschneidet die Absorptionskurve des Zuckers beinahe geradlinig die stark gekrümmten der anderen Körper. Der Autor weist ferner darauf hin, dass die Ab-

[1]) Setschenow hat die Absorption von Kohlensäure in Salzlösungen untersucht, da hier aber eine teilweise Wechselwirkung zwischen dem Gas und den gelösten Salzen nicht ausgeschlossen ist, so liegt hier die Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung nicht rein vor. Dasselbe gilt von der Arbeit von Raoult.

[2]) Wied. Ann. **52**, 275 (1894). [3]) Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897).

sorptionskoëffizienten der Salzlösungen „sich additiv aus zwei der Säure, resp. Base angehörenden Komponenten zusammenzusetzen scheinen".

Die bald darauf erschienene Arbeit von Gordon, welcher die Absorption von Stickoxydul studierte, hat kein wesentlich neues Resultat geliefert. Gordon hat seine Versuche nach der Angabe von Jahn durch den Ausdruck $\frac{a-a'}{M^{2/3}}$ dargestellt (a = Absorptionskoëffizient des Wassers, a' = Absorptionskoëffizient der Lösungen, M = Molekulargehalt) und gefunden, dass derselbe eine ziemlich gute Konstante liefert. Die Gültigkeit dieser Formel ist später von W. Roth für $NaCl$ und H_3PO_4 nachgewiesen worden. Dass derselben ein physikalisches Gesetz nicht zu Grunde liegen dürfte, geht aus der Fortsetzung der Gordonschen Arbeit durch W. Roth hervor. Die äusserst exakten Messungen dieses Verfassers zeigen aufs deutlichste den wesentlichen Unterschied zwischen den Lösungen der Elektrolyte und der Nichtelektrolyte hinsichtlich der studierten Absorptionsverminderung.

Während sämtlichen Ionen der untersuchten Salze eine ausgesprochene Fähigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung zukommt, ist die gleiche Wirkung bei gelösten Nichtelektrolyten im allgemeinen viel schwächer, für die verschiedenen Stoffe sehr verschieden, und kann, wenn die Gasgesetze in aller Strenge gelten, Null werden (Harnstoff). Hiernach müssen wir aber schliessen, dass der nicht-dissociierte Teil eines Salzes anders (d. h. mit einer anderen Potenz seiner Menge und besonders mit einer anderen Konstante) die Absorption, bez. Löslichkeit beeinflusst, als die Ionen. Wäre die Konstante für alle nicht-dissociierten Salze gleich anzunehmen, so würde sich eine rationelle Formel wohl aufstellen lassen. Indessen scheint diese Voraussetzung durchaus nicht zuzutreffen. Roths Resultate bieten deshalb besonderes Interesse, weil er Stoffe von sehr verschiedener Natur untersucht hat. Harnstoff ändert, wie erwähnt, die Absorption von Stickoxydul nicht, Oxalsäure nur wenig (die 3·7 %ige Lösung absorbierte 1% Gas weniger als Wasser der gleichen Temperatur). Glycerin setzt die Löslichkeit wesentlich herab, schliesst sich aber der Jahnschen Formel viel weniger gut an als $NaCl$ und H_3PO_4. Als Mass der Löslichkeitserniedrigung seien die von Roth berechneten Konstanten für die letzten drei Körper angegeben (Temperatur 25°).

	$\frac{a-a'}{M^{2/3}}$	Niedrigste	Höchste
		Konzentration d. gelösten Stoffes	
Glycerin	0·0446	3·5%	16·2%
Phosphorsäure	0·0666	3·379%	13·349%
Chlornatrium	0·1262	0·990%	5·865%

Eigene Versuche.

Es schien mir von Interesse, die Löslichkeitserniedrigung, besonders diejenige durch Elektrolyte, an einer anderen Körperklasse als an Gasen quantitativ zu untersuchen.

Äthylacetat erwies sich hierzu als ausserordentlich geeignet. Zunächst wegen seines für die Versuche sehr günstig gelegenen Löslichkeitsgrades und wegen der Leichtigkeit der quantitativen analytischen Bestimmung der gelösten Menge. Sodann zählt diese Substanz unter die wenigen monomolekularen Flüssigkeiten, so dass eine Komplikation der Erscheinung durch etwaige Veränderung des Molekularzustandes durch das Salz ausgeschlossen war; endlich sind die meisten Salze in Äthylacetat unlöslich, offenbar eine sehr wesentliche Bedingung für die Brauchbarkeit des Esters.

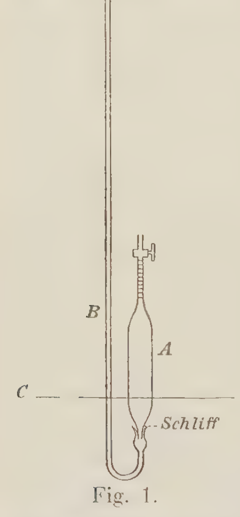


Fig. 1.

Über die Ausführung der Experimente ist folgendes zu bemerken.

Bei den meisten Versuchen wurden etwa 15 ccm reinen Äthylacetats mit 30—40 ccm Wasser, bezw. Salzlösung in gut ausgedampfte Röhren aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Dieselben wurden in einem Rotationsapparat, dessen Temperatur durch einen Ostwaldschen Thermoregulator auf 28° gehalten wurde, während etwa 8 Stunden geschüttelt. Es hatte sich dann, wie Versuche ergeben hatten, das Lösungsgleichgewicht eingestellt. In einem Thermostaten von der gleichen Temperatur wurden nun die Röhren aufrecht gestellt, bis die beiden Flüssigkeiten sich vollkommen getrennt hatten, und hierauf durch Absprengen des oberen Teiles geöffnet. Beim Herauspipettieren der wässerigen Esterlösung störte die darüberliegende Schicht des spezifisch leichteren Esters. Es wurde deswegen eine Pipette benutzt ähnlich der von van't Hoff und Meyerhoffer[1]) angewandten (Fig. 1). Der auf die Versuchstemperatur vorgewärmte Apparat wird durch den Ester etwa bis *C* in die wässerige Lösung eingeführt. Dann wird der Teil *B* durch Abwärtsbewegen vom Teil *A* entfernt, die Lösung aufgesogen, der Teil *B* wieder aufgesetzt und die Pipette herausgenommen.

Die Löslichkeitsbestimmung geschah nun dadurch, dass man die abpipettierte Flüssigkeit mit einer bekannten Menge Alkalilauge mischte,

[1]) Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. VI. 1897. Diese Zeitschr. **27**, 79 (1898).

welche einen solchen Molekulargehalt besass, dass nach vollständiger Zersetzung des Esters in Säure und Alkohol die Mischung noch alkalisch war. Durch Zurücktitrieren mit Chlorwasserstoffsäure wurde die Lösung wieder neutral gemacht, und es konnte nun leicht die Menge des gelöst gewesenen Esters berechnet werden.

In einer Reihe von Kontrollversuchen wurde die von W. Meyerhoffer und A. P. Saunders[1]) beschriebene Rührvorrichtung benutzt, um die Sättigung an Ester zu erreichen; diese Methode, welche sich schliesslich als die zweckmässigste erwies, lieferte mit der vorher beschriebenen vollkommen übereinstimmende Resultate. Die erhaltenen Daten sind auf etwa 1 °/₀ zuverlässig, eine Genauigkeit, welche unschwer zu übertreffen ist, zur Entscheidung der hier gestellten Aufgabe aber vollkommen ausreicht.

Resultate.

Folgende Tabelle giebt die für die Versuchstemperatur von 28° ermittelten Löslichkeiten in Molekülen an. Es bedeutet *m* den Gramm-Molekulargehalt eines Liters an Salz; in der Spalte *b* sind also die Löslichkeiten in doppeltnormalen Salzlösungen gegeben, in der Spalte *c* in normalen etc.

Tabelle 2.

a	b	c	d	e
$m =$	2	1	$^1/_2$	$^1/_4$
KNO_3	0·625	0·72	0·77	—
KCl	0·41	0·575	0·685	0·747
$NaCl$	0·315	0·545	0·677	0·745
$^1/_2\, MgSO_4$	—	0·505	0·655	0·733
$^1/_2\, ZnSO_3$	—	0·500	0·653	0·733
$^1/_2\, Na_2SO_3$	—	0·465	—	—

Die Löslichkeit des Äthylacetats in reinem Wasser bei 28° beträgt 0,825 Grammoleküle im Liter.

Zur deutlicheren Darstellung der studierten Erscheinung habe ich für die verschiedenen Salze die „äquivalente Löslichkeitserniedrigung“, $\frac{0{,}825 - l}{m}$ zusammengestellt. (l = Löslichkeit des Esters.)

Diskutieren wir die erhaltenen Ergebnisse, so fällt zunächst auf, dass die Reihenfolge der Salze bezgl. der Grösse der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung für die untersuchten Gase und für Äthylacetat die gleiche ist. Folgende Tabelle giebt die Werte für die äquivalente Löslichkeitserniedrigung normaler Salzlösungen.

[1]) Diese Zeitschr. 28, 464 (1899).

Tabelle 3.

$m =$	2	1	$^1/_2$	$^1/_4$
KNO_3	0·10	0·10	0·11	—
KCl	0·207	0·25	0·28	0·31
$NaCl$	0.255	0·28	0·295	0·32
$^1/_2\ MgSO_4$	—	0·32	0·34	0·37
$^1/_2\ ZnSO_3$	—	0·325	0·345	0·37
$^1/_2\ Na_2SO_3$	—	0·36	—	—

Tabelle 4.

	Wasserstoff 15°	Stickoxydul 15° [1]	Äthylacetat 28°
$LiCl$ [2]	0·00309	0·1668	—
KNO_3	0·00359	—	0·10
KCl	0·00381	0·1739	0·25
$^1/_2\ CaCl_2$ [2]	0·00390	0·1830	—
$NaCl$	0·00405	0·1860	0·28
$^1/_2\ MgSO_4$	0·00432	0·2280	0·32
$^1/_2\ ZnSO_4$	0·00437	—	0·325
$^1/_2\ Na_2SO_4$	0·00513	0·2322	0·36

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass die äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen ist, bei welcher sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht. Diese Erkenntnis ist insofern von Bedeutung, als wir durch dieselbe dazu geführt werden zu fragen, von welchen Eigenschaften der Komponenten diese Erniedrigung abhängt.

Wir betrachten zur Lösung dieser Aufgabe statt der absoluten äquivalenten Löslichkeitserniedrigung, $\frac{l_w - l_s}{m}$, die prozentische Erniedrigung $\frac{l_w - l_s}{m \cdot l_w}$.

Tabelle 5.

	Wasserstoff 15°	Stickoxydul 15°	Äthylacetat 28°
$LiCl$	0·164	0·214	—
KNO_3	0·191	—	0·121
KCl	0·202	0·223	0·30
$^1/_2\ CaCl_2$	0·207	0·235	—
$NaCl$	0·215	0·239	0·339
$^1/_2\ MgSO_4$	0·229	0·293	0·388
$^1/_2\ ZnSO_4$	0·232	—	0·394
$^1/_2\ Na_2SO_4$	0·272	0·298	0·435

Zunächst sieht man, dass die berechneten Werte für die drei aufgeführten Substanzen von der gleichen Grössenordnung sind. Vergleicht

[1] Aus den Zahlen von Gordon berechnet.

[2] Die Löslichkeitsbeeinflussung des Esters durch diese Salze ist infolge ihrer Löslichkeit in Ester oder anderer Umstände wegen keine reine Erscheinung.

man ferner die drei Vertikalreihen mit den Löslichkeiten der entsprechenden Körper (Absorptionskoëffizient für Wasserstoff von $15^0 = 0{,}01883$, für Stickoxydul von $15^0 = 0{,}7787$; Löslichkeit des Esters von $28^0 = 0{,}827 \frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ so ergiebt sich das Resultat, dass die prozentische äquivalente Löslichkeitserniedrigung um so stärker ist, je grösser die Löslichkeit des betreffenden Körpers ist.

Obige Tabelle liefert gleichzeitig eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der von Arrhenius an den Versuchen von Noyes und Abbot geübten Kritik[1]). Ist nämlich, wie es der Fall zu sein scheint, die Löslichkeitserniedrigung eine allgemeine Eigenschaft der Ionen den Nichtelektrolyten gegenüber, so ist es ja in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch die Löslichkeit des nicht dissociierten Teiles eines Salzes durch anwesende Ionen herabgedrückt wird, worauf eine künftige vollständige Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten Rücksicht zu nehmen hat.

Was nun die andere Komponente unseres Systems, das Salz, angeht, so wäre natürlich zunächst zu entscheiden, in welcher Weise dasselbe vorzugsweise die Löslichkeit eines zweiten Körpers zu beeinflussen vermag. Zieht man die Nichtelektrolyten in Betracht, welche nach Roths Versuchen[1]) eine ähnliche aber schwächere Wirkung hervorbringen, so könnte man zunächst die Ursache der Erscheinung in den Abweichungen von Daltons Gesetz in Lösungen suchen. Einerseits sind nämlich diese Abweichungen, wie sie z. B. genau durch Gefrierpunktsbestimmungen gemessen werden können, besonders gross, wenn ein starker Elektrolyt sich unter den Komponenten befindet[2]); andererseits wurde gerade das Daltonsche Gesetz als gültig erwiesen, wenn Harnstoff zugleich mit einem Nichtelektrolyten gelöst war.

Gegen diese Deutung spricht indessen entschieden die Abhängigkeit der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung von der Konzentration des Salzes. Der Daltonsche Satz ist ein Grenzgesetz, welches bei unendlicher Verdünnung strenge Gültigkeit beansprucht. Hingegen zeigen Tabelle 1 und 3, dass die Werte $\frac{l_w - l_s}{m}$ mit steigender Verdünnung der Salze nicht unbedeutend zunehmen. Besonders zeigt sich dieses Anwachsen bei starken Verdünnungen. Die Kurve der Fig. 2 macht die Abhängigkeit der genannten Grösse von der Konzentration des Salzes anschaulich. Die Daten, der Arbeit von Roth entnommen, beziehen

[1]) Auch einige Daten aus Bodländers Löslichkeitsversuchen (diese Zeitschr. **16**, 729) konnten benutzt werden.

[2]) Über diesbezügliche Versuche hoffe ich bald ausführlich berichten zu können.

sich auf das System Stickoxydul-Chlornatriumlösung. Es ist eingangs erwähnt worden, wie die Elektrolyte in hohem Masse die Fähigkeit besitzen, eine Zustandsveränderung des Wassers hervorzurufen, eine Thatsache, welche sich zuerst aus Röntgens[1]) Untersuchungen ergeben hat. Drude und Nernst[2]) haben es wahrscheinlich gemacht, dass der Druck im Inneren der Flüssigkeit, die Elektrostriktion von der elektrostatischen Ladung der Ionen herrührt. Indessen schliesst sich eine Reihe von Nichtelektrolyten dem Verhalten der Salze an, auch sie scheinen einen inneren Druck im Lösungsmittel hervorzurufen. Tammann[3]) nimmt deswegen, ohne auf die immerhin auffallende Verschiedenheit im Verhalten der zwei Körperklassen Rücksicht zu nehmen, für beide einen gleichartigen Binnendruck an.

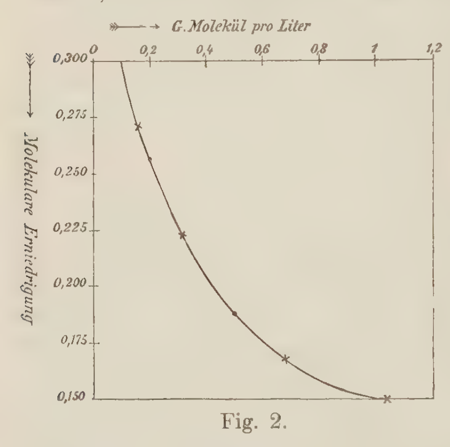


Fig. 2.

Jedenfalls kann, unabhängig von jeder Hypothese gesagt werden, dass durch die Auflösung von Salzen und von vielen Nichtelektrolyten das Wasser in der Weise verändert wird, als ob es einem höheren äusseren Druck ausgesetzt wäre. Nun ist es ein allgemeines, wichtiges Prinzip, dass Druckzunahme das System mit kleinerem Volumen begünstigt.

Da nun durch Aufnahme eines zweiten Körpers im allgemeinen das Volumen der Lösung vergrössert wird, und zwar um das Volumen der gelösten Substanzmenge unter Abzug der dabei entstehenden Kontraktion (dies trifft in den von uns betrachteten Fällen sowohl für Gas als für Äthylacetat zu), so folgt, dass Salze und in geringerem Grad auch Nichtelektrolyte durch die von ihnen hervorgerufene Elektrostriktion, bezw. durch den Binnendruck, welche ja das Volumen des Wassers zu verkleinern suchen, der Auflösung dieses Körpers im Wasser entgegenwirken.

Eine exakte Prüfung dieser Auffassung, wonach die äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine Funktion des inneren Druckes ist, scheitert vorläufig leider an der Schwierigkeit, diesen Druck für die einzelnen Körper zu berechnen. Einen Anhalt für dessen relative Grösse liefert die Kontraktion, welche die gelösten Körper im Wasser hervor-

[1]) Wied. Ann. **22**, 510 (1884). [2]) Diese Zeitschr. **15**, 79 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 681 (1893).

bringen. Ich habe letzteren Wert nach der von Kohlrausch gegebenen Formel $\frac{m(\Phi - \varphi)}{1000 - m\varphi}$ (m = molekulare Konzentration, Φ = Molekularvolumen der festen Substanz, φ = Molekularvolumen der Substanz in Lösung) und mit Benutzung seines Zahlenmaterials berechnet und stelle die Resultate mit den prozentischen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen zusammen.

	Wasserstoff 15°	Stickoxydul 15°	Äthylacetat 28°	Äquivalente Kontraktion in ccm
Harnstoff	—	0	—	1·46
Glycerin	—	0·083	—	2·76
Phosphorsäure	—	0·126	—	5·65
Lithiumchlorid	0·164	0·214	—	—
Kaliumnitrat	0·191	—	0 121	9·14
Kaliumchlorid	0·202	0·223	0·30	9·67
1/2 Calciumchlorid	0·207	0·235	—	—
Natriumchlorid	0·215	0·239	0·339	9·40
1/2 Magnesiumsulfat	0·229	0·293	0·388	21·05
1/2 Zinksulfat	0·232	—	0·394	22·30
1/2 Natriumsulfat	0·272	0·298	0·435	17·8

Mehr als ein Parallelismus kann natürlich nicht erwartet werden, selbst wenn die Kontraktion ein genaues Mass für den Binnendruck wäre. Denn wenn auch kaum zweifelhaft ist, dass der grösste Teil der gesamten Volumverminderung bei der Auflösung der Kontraktion des Wassers zuzuschreiben ist, so dürfte doch die Änderung des Molekularvolumens des gelösten Körpers eine nicht immer zu vernachlässigende Grösse besitzen.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit des Äthylacetates in Wasser wird durch aufgelöste Salze herabgedrückt, und zwar ist die Reihenfolge der Salze, geordnet nach der Grösse der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung, für den Ester dieselbe wie für Gase.

2. Die äquivalente Löslichkeitserniedrigung steigt, wie bei den Gasen, mit der Verdünnung des Salzes.

3. Aus dem vorhandenen Versuchsmaterial scheint hervorzugehen, dass die prozentische äquivalente Löslichkeitserniedrigung jedes Salzes um so grösser ist, je löslicher der aufzunehmende Körper ist.

4. Die Löslichkeitserniedrigung der Salze und gewisser schwacher Elektrolyte dürfte ihre Ursache haben in der Volumkontraktion des Lösungsmittels, bez. in der Vergrösserung des inneren Drucks in demselben.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut,
September 1899.

Über reziproke Salzpaare II.

Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes.

II. Teil.

Von

W. Meyerhoffer und A. P. Saunders.

(Mit 7 Figuren im Text.)

1. Inhaltsübersicht.

In unserer ersten Abhandlung[1]) haben wir die Umwandlung besprochen, die ein Glaubersalzchlorkaliumgemisch bei 4·4° erfährt. Hierbei entstehen zwei andere Salze, Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$ und Chlornatrium neben Lösung. Neben dieser Umwandlung sind noch einige andere besprochen oder kurz erwähnt, bei denen keine so grosse Zahl von Bodenkörpern sich an der Umwandlung beteiligt. So erstens die Wasserabspaltung des Glaubersalzes bei Gegenwart von Glaserit und $NaCl$, die bei 16·3° stattfindet. Hier treten bei der Umwandlung bloss zwei feste Phasen in Aktion. Ferner das kryohydratische Gefrieren der Lösungen, wobei in Wirklichkeit nur eine Umsetzung zwischen Wasser und Eis stattfindet, indem die neben Eis noch vorhandenen Salze alle erhalten bleiben und nur in ihrer Quantität geändert wurden (durch die Auflösung, resp. Erstarrung). Die Darlegung der prinzipiellen Unterschiede zwischen der Umwandlung bei 4·4°, wo eine Maximalzahl (4) von Bodenkörpern in Aktion tritt, und den bei 16·3°, sowie den kryohydratischen Temperaturen stattfindenden, soll die Aufgabe der folgenden Be-

[1]) Diese Zeitschr. **28,** 953 (1899).

trachtungen sein. Daran anschliessend wird die Umwandlung bei 16·3°, sowie die Gesamtheit der kryohydratischen Erscheinungen der aus den Sulfaten und Chloriden von Kalium und Natrium bestehenden Lösungen des Einzelnen näher erörtert werden.

2. Prinzipielle Unterschiede zwischen multiplen Punkten von gleicher Phasenzahl.

Man war bisher gewöhnt, die multiplen Punkte lediglich nach der Zahl der bei ihnen überhaupt vorhandenen Phasen zu klassifizieren. Es kann aber gezeigt werden, dass in gewissen Fällen nicht sowohl die Zahl der Phasen als die Art der Umwandlung massgebend ist, und dass es z. B. Quadrupelpunkte giebt, die ganz und gar den Charakter

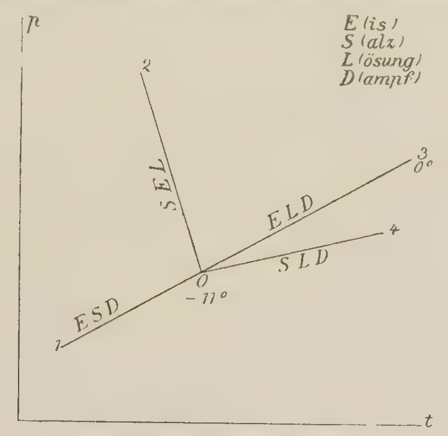


Fig. 1. Kryohydrat von *KCl*.

von Tripelpunkten tragen, oder Sextupelpunkte, denen alle Eigenschaften eines Quadrupelpunktes anhaften u. s. w.

Betrachten wir beispielsweise die Kryohydratisierung eines Salzes, z. B. des Chlorkaliums. Hier sind vier Phasen vorhanden, nämlich Salz, Eis, Lösung und Dampf. Entwerfen wir ein Drucktemperaturdiagramm, so ist bekanntlich die Kurve 3 (Eis, Lösung Dampf) die gerade Verlängerung der Kurve 1 (Eis, Salz, Dampf), indem ihre Tension bei jeder Temperatur gleich der des Eises ist, was durch die völlige Unflüchtigkeit des *KCl* bewirkt wird[1]). In Wirklichkeit verlaufen weder 1 noch

[1]) Lösungen wie diese, deren Tension der des Bodenkörpers gleich ist, werden „uneinengbar“ genannt, da bei isothermer Einengung die Quantität der Lösung erhalten bleibt und nur der Bodenkörper verschwindet (Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1810 (1897)). Die völlige Nichtflüchtigkeit der aufgelösten Salze bildet übrigens die Voraussetzung all dieser Betrachtungen.

3, wie hingezeichnet, geradlinig, aber und das ist das entscheidende · es findet beim Übergang von der einen auf die andere Kurve kein Knick statt, $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dp'}{dt}$ sind für den Punkt 0 einander gleich. Ausserdem hat die Kurve 3, wie alle uneinengbaren Lösungen, ein Temperaturmaximum, das hier bei 0° liegt, wo sie in einem Tripelpunkt aufhört, also in einem Punkte mit kleinerer Phasenzahl.

Ganz im Gegensatz hierzu stehen die echten Quadrupelpunkte, z. B. der des Glaubersalzes bei 32·4°. Dort ist keine Druckkurve die Verlängerung einer anderen, und keine hat wie hier ein bestimmtes Temperaturmaximum in einem Tripelpunkt.

Wie wenig dem kryohydratischen Punkt bei 0 der Charakter eines Quadrupelpunktes zukommt, wird aber überzeugend klar, wenn man sich unter S nicht ein Salz, sondern mehrere, z. B. zwei, etwa KCl und $NaCl$ vorstellt. Welche Änderungen treten in der Zahl der Kurven ein? 1, 2 und 4 bleiben erhalten, nur hat man sich unter S zwei Salze vorzustellen, Sa und Sb. Dagegen wird Kurve 3 in zwei zerlegt, 3a und 3b mit den Bodenkörpern, Eis und Sa, resp. Eis und Sb. Aber diese beiden Lösungen fallen im Diagramm in eine einzige zusammen. Denn sie haben den gleichen Dampfdruck, nämlich wieder den des Eises, und endigen beide im Punkte 0°. Hier sehen wir also einen Quintupelpunkt, der im Diagramm bloss vier Kurven aufweist, und wenn wir unter S noch so viele Salze annehmen würden, die Figur und mit ihr die Zahl der Kurven würde keine Änderung erfahren.

Die rein mechanische Zählung der Phasen führt demnach bisweilen zu Unzulänglichkeiten, indem sie den wahren Charakter des betreffenden Punktes verschleiert. Man wird der Phasenregel keinen Abbruch thun, wenn man in diesen und ähnlichen Fällen nicht die Zahl der Phasen, sondern die Art der Umwandlung in den Vordergrund stellt. Von letzterem Gesichtspunkt aus betrachtet, ist jede kryohydratische Erscheinung ein Gefrierpunkt, herabgedrückt durch den Zusatz von Fremdkörpern[1]. Beide Punkte sind durch eine gemeinschaftliche Kurve (3) verbunden.

In dem von uns untersuchten Systeme der Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium treten mehrere solcher einfachen Umwandlungen auf, deren Temperaturen durch Fremdkörper herabgedrückt werden.

---

[1]) Das Mitkrystallisieren der gelösten Substanz sei hier nicht in Betracht gezogen.

3. Das Existenzfeld von Glaubersalz und Natriumsulfatanhydrid.

Das System Glaserit $+ NaCl + Na_4SO_4 . 10 H_2O$ erfährt bei 16·3° eine Umwandlung durch Wasserverlust des Glaubersalzes[1]). Trägt man dies graphisch in irgend einem t, $f(t)$-Felde auf, so erhält man daselbst das bekannte Schema eines Sextupelpunktes, mit vier in einem Punkte zusammenstossenden Löslichkeitskurven je dreier Bodenkörper. (Zwei weitere Kurven, darstellend das System ohne Lösung, resp. ohne Dampf, sind weggelassen.)

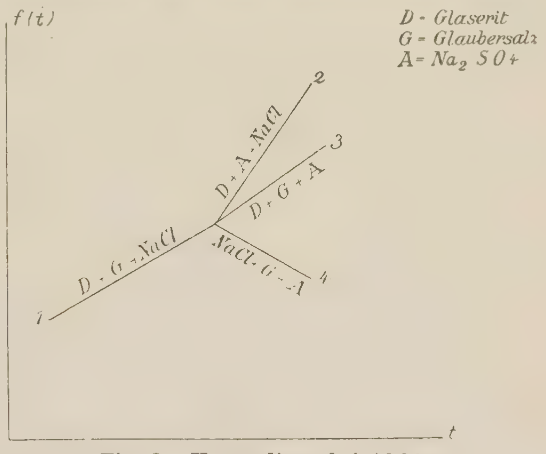


Fig. 2. Umwandlung bei 16·3°.

Hätten wir für $f(t)$ den Druck p gewählt, so wären die Kurven 3 und 4 zusammengefallen, da sie beide die geradlinige Fortsetzung der in der Figur nicht eingetragenen Dissociationsdruckkurve des Glaubersalzes darstellen. Die Lösungen sind wieder uneinengbar, bei isothermer Wasserentziehung geht bei beiden nur Glaubersalz in Anhydrid über. Wir wählen daher irgend ein $f(t)$, nicht gerade p, um die Kurven einzeln darstellen zu können.

Die Verfolgung der Kurven 3 und 4 bietet ein eigenes Interesse. Im Punkte 16·3° enthält die allen vier Kurven gemeinschaftliche Lösung K, Na, Cl und SO_4. In den Bodenkörpern sowohl von 3 als von 4 ist nun je eines dieser Elemente nicht vertreten, bei 3 fehlt Chlor, bei 4 Kalium. Steigert man daher die Temperatur z. B. bei 3 $(D + G + A)$, so wird durch neue Anhydridbildung aus dem festen Hydrat die Konzentration des Chlors in Bezug auf Wasser eine kleinere werden, während die anderen drei Elemente durch Auflösen oder Ausfallen der Bodenkörper die ihnen zukommenden Konzentrationen einnehmen. In dem Masse, als die Temperatur erhöht wird, konvergiert der Chlorgehalt mehr und mehr gegen 0, die Temperatur, bei der er Null erreicht, ist offenbar mit jener identisch, bei welcher das Hydrat bei Gegenwart von Glaserit allein in das Anhydrid übergeht. Die gleiche Überlegung zeigt,

[1]) Loc. cit.

dass die Kurve $4(G + A + NaCl)$ dem Punkte zustrebt, der die Umwandlungstemperatur des Hydrats in Anhydrid bei Anwesenheit von *NaCl* bedeutet, hier konvergiert der Kaliumgehalt gegen Null.

Die erste Temperatur liegt bei 30·1°, die zweite bei 17·9° [1]). Die folgende Figur legt diese Verhältnisse dar.

Beim Punkt 30·1° setzt sich an 3 eine neue Kurve 5 an. Ihre Bodenkörper sind Glaubersalz + Anhydrid. Bei 30·1° ist die Lösung

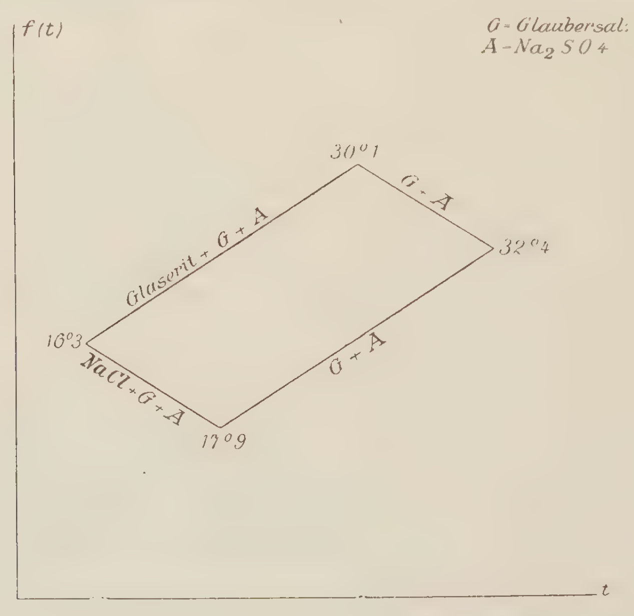


Fig. 3. Existenzfeld von Glaubersalz-Anhydrid.

noch kaliumsulfathaltig. Dieser Gehalt konvergiert wieder gegen Null und erreicht diesen Wert bei 32·4° der Umwandlungstemperatur des reinen Glaubersalzes. Auch an Punkt 17·9° setzt sich eine Kurve 6 ebenfalls mit den Bodenkörpern Glaubersalz + Anhydrid an, um wieder bei 32·4° aufzuhören, nur konvergiert hier der *NaCl*-Gehalt gegen Null.

Die vier Kurven 3, 4, 5 und 6 umgeben nun das Glaubersalz-Anhydridfeld. Sie schliessen alle Punkte ein, auf denen Glaubersalz neben Anhydrid und Lösung bestehen kann. Diese Existenzfähigkeit ist für den Fall von Abwesenheit irgend eines Fremdkörpers ein Punkt (32·4°), bei Anwesenheit eines Fremdkörpers (K_2SO_4, resp. *NaCl*) eine

[1]) Loc. cit.

Kurve (5, resp. 6), welche sich bis zur Ausscheidung eben dieses Fremdkörpers erstreckt (30·1°, resp. 17·9°)[1]).

Von diesen beiden Punkten aus streben die Kurven durch Zusatz des jeweilig noch fehlenden Fremdkörpers zusammen und vereinigen sich in einem Punkt 16·3°, bei dem beide Fremdkörper (K_2SO_4 und $NaCl$) zur Ausscheidung gelangen. Dies Feld ist also für Zusätze von zwei Fremdkörpern ganz allgemein charakteristisch, und die besondere Eigentümlichkeit dieser Körper ($K_2SO_4 + NaCl$), die durch doppelte Umsetzung Natriumsulfat und KCl geben können, tritt nur darin zu Tage, dass Zusatz eines Fremdkörpers KCl uns nicht auf eine Grenz-

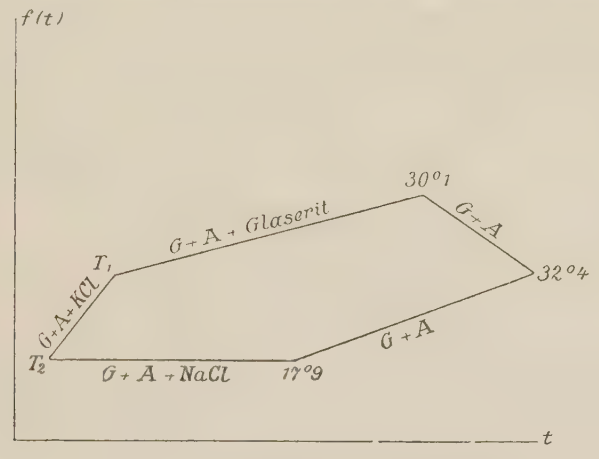


Fig. 4. Fünfseitig begrenztes Feld.

linie, sondern auf eine mitten im Felde gelegene Linie führt, demnach also ein Zusatz von KCl gleichbedeutend ist mit einem Zusatz von K_2SO_4 und $NaCl$ in äquivalenter Menge zusammengenommen. Fortgesetzter Zusatz von KCl führt uns schliesslich auf eine der beiden Kurven 3 oder 4, in unserem Falle 3, weil K_2SO_4 (in Form von Glaserit) früher zur Ausscheidung gelangt als $NaCl$.

Die vierseitige Umrandung des Existenzfeldes für ein Hydrat und sein Anhydrid (oder ein niedereres Hydrat) ist nicht die einzig mögliche, es sind auch fünf- und sechsseitige Umrandungen denkbar. Eine fünfseitige würde z. B. eintreten, wenn in unserem Falle die Umwandlungstemperaturen des Glaubersalzes unterhalb 4·4° liegen würde, weil dann die betreffende Umwandlung bei zwei Systemen eintreten würde,

[1]) Der Umstand, dass hier das austretende K_2SO_4 sich sofort als Glaserit niederschlägt, thut der prinzipiellen Seite der Betrachtung keinerlei Abbruch.

nämlich bei (Glaserit + Glaubersalz + KCl) bei $T_1{}^0$ und (+ Glaubersalz + KCl + $NaCl$) bei $T_2{}^0$. Die Figur würde sich dann wie folgt gestalten (siehe Fig. 4).

Die Figur ist wohl ohne weiteres verständlich. Es ist nur zu beachten, dass man durch Zusatz von KCl zu Glaubersalz bei 32·4⁰ doch nicht auf die Kurve $T_1T_2(G + A + KCl)$ gelangen wird, sondern — und dementsprechend ist auch die Zeichnung angelegt — wieder auf die Kurve T_1—30·1⁰($G + A$ + Glaserit). Dies rührt davon her, dass bei T_1 eine inkongruente Lösung vorliegt, das System (Glaubersalz + KCl + ges. Lös.) also nicht möglich ist, vielmehr jeder Punkt der T_1T_2-Kurve $NaCl$ im Überschuss enthält. Wird auch noch die Möglichkeit einer reinen ges. Lösung von Glaubersalz + KCl ins Auge gefasst, so gelangen wir zu der oben erwähnten sechsseitigen Umrandung des Glaubersalz-Anhydridfeldes. Um diesen allgemeinsten Fall klar zu übersehen, wollen wir von einer Doppelsalzbildung überhaupt absehen. Die Umwandlung des Glaubersalzes trete bei Temperaturen ein, während welcher die drei gesättigten Lösungen existieren:

Glaubersalz + KCl + K_2SO_4
Glaubersalz + KCl
Glaubersalz + KCl + $NaCl$

d. h. also ausserhalb des Umwandlungsintervalls der reziproken Salzpaare[1]). Sie muss beim zweiten Systeme am höchsten liegen (weil die Lösung am wenigsten konzentriert ist), etwa bei T. Die entsprechenden Temperaturen für das erste und dritte System seien T_1 und T_2, wobei wir mit Rücksicht auf die Zeichnung die übrigens irrelevante Annahme treffen wollen, dass T_2 tiefer liegt als T_1.

Die umstehende Figur 5 zeigt die dann obwaltenden Verhältnisse. Von der Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes bei Gegenwart von KCl T gehen zwei Kurven aus, TT_1 und TT_2, von denen erstere Lösungen mit wachsenden Mengen von K_2SO_4, letztere solche mit wachsenden Mengen an $NaCl$ entspricht, während an ihren Endpunkten T_1 und T_2 K_2SO_4, resp. $NaCl$ zur Ausscheidung gelangt. Eine andere Kurve führt von T nach 32·4⁰. Auf ihr nimmt der KCl-Gehalt successive ab, um bei 32·4⁰ gleich Null zu werden. Auf den beiden Kurven $G + A + K_2SO_4$ (T_1—30·1⁰), resp. $G + A + NaCl$ (T_2—17·9⁰) nimmt der KCl-Gehalt, anfangend bei T_1, resp. T_2, ab, um bei 30·1⁰, resp. 17·9⁰ Null zu werden. Die beiden noch übrigbleibenden Kurven (30·1⁰—32·4⁰) und (17·9⁰—32·4⁰) sind schon oben besprochen. Der wesentliche Unter-

[1]) Loc. cit. S. 456.

schied zwischen diesen Verhältnissen und den in den beiden letzten Figuren dargestellten besteht darin, dass hier Zusatz von *KCl* ausschliesslich auch zu Ausscheidung dieses Salzes führt, ohne dass ein anderes (K_2SO_4) zuvor erscheint. Man erkennt auch, dass diese Figur nichts anderes ist als eine doppelte Figur 3, die obere Hälfte mit den beiden Fremdkörpern K_2SO_4 und *KCl*, die untere mit *KCl* und *NaCl*[1]).

Zwei Bemerkungen sind noch am Platze. Erstens soll noch hervorgehoben werden, dass in den drei letzten Figuren gewisse Kurven fehlen, die nur deshalb weggelassen sind, weil sie sich nicht direkt auf auf das Existenzfeld von (Glaubersalz + Anhydrid) beziehen. So gehen von den Punkten 30·1° und 17·9° (Fig. 3) noch aus die Kurven Glaserit + Na_2SO_4, resp. ($NaCl + Na_2SO_4$), welche sich nach höheren Tempe-

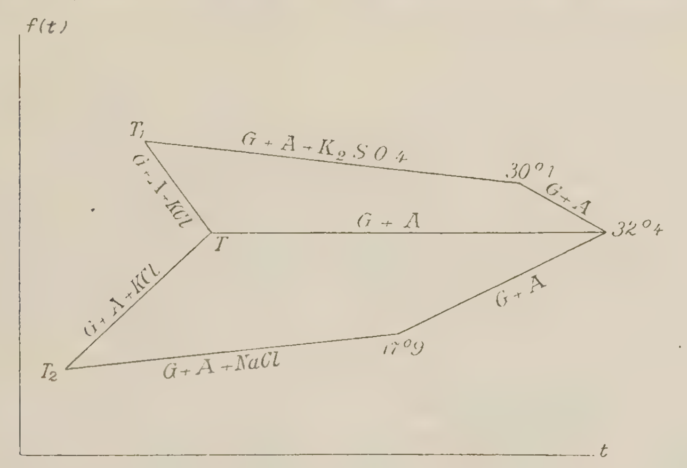


Fig. 5. Allgemeinster Fall des Existenzfeldes.

raturen erstrecken, und von denen wir noch einzelne Punkte festgelegt haben.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf den Dampfdruck der Lösungen innerhalb des Feldes. Mit Rücksicht auf die Bodenkörper Glaubersalz und Anhydrid, welche mit an jeder der durch das Feld dargestellten Lösungen in Berührung sind, muss auch der Dampfdruck der Lösungen auf irgend einem Punkt des Feldes gleich dem Dissociationsdruck des Glaubersalzes bei derselben Temperatur sein, einerlei, welche Fremdkörper in der Lösung vorhanden sind, und welches Salz sonst neben Glaubersalz und Anhydrid

[1]) Die Kurven T_1T und T_2T stossen in der Fig. 5 in einem Winkel zusammen. Es ist wahrscheinlich, dass T_1TT_2 eine nach rechts gekrümmte Linie bildet mit einem Wendepunkt bei *T*.

am Boden auftritt. Alle Lösungen im Felde stellen mithin uneinengbare Lösungen dar. Die Folge davon ist, dass für das spezielle Diagramm, dessen Ordinaten Druck und Temperatur sind, das ganze Feld als eine einzige Linie erscheint, auf der sämtliche Umwandlungstemperaturen liegen. Hierbei ist es gleichgültig, welche Begrenzungslinie dem Felde zukommt, im Druck-Temperaturdiagramm kann es immer nur eine Linie darstellen, anfangend bei der tiefsten Temperatur, bei der das Glaubersalz sich in das Anhydrid verwandelt, und endigend bei der höchsten, nämlich 32·4°.

4. Das Existenzfeld von Eis neben Lösung.

Will man die Gesamtheit der kryohydratischen Erscheinungen überblicken, welche in unseren Lösungen auftreten, so erscheint es zunächst angebracht, von der Existenz des Doppelsalzes $K_3Na(SO_4)_2$ abzusehen. Zu berücksichtigen sind dann die Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium. Ziehen wir die Thatsache hinzu, dass $KCl + Na_2SO_4.10\,H_2O$ bei tiefen Temperaturen das stabile reziproke System darstellt, und nehmen wir ferner an, dass beide Salze eine gesättigte Lösung ohne Ausscheidung eines dritten Salzes bilden. Dann hätten wir zunächst die zwei kryohydratischen Punkte der beiden Triaden

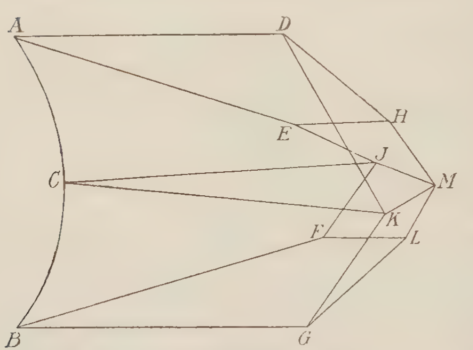


Fig. 6. Kryohydratisches Feld für reziproke Salzpaare.

1. $KCl + Na_2SO_4.10H_2O + NaCl.2\,H_2O$

und 2. $KCl + Na_2SO_4.10H_2O + K_2SO_4$,

welche in Figur 6 durch A und B dargestellt sind. Beide Punkte sind durch eine Linie AB verbunden, die die Gefrierpunkte von Lösungen repräsentiert, die sämtlich an KCl und $Na_2SO_4.10H_2O$ gesättigt sind. Im Temperaturmaximum dieser Linie (Punkt C) gefriert die reine Lösung obiger beiden Salze zu einem Kryohydrat.

In zweiter Linie kommen dann die an einem gleichionigen Salzpaar gesättigten Lösungen, deren resp. Kryohydrate sind:

1. $KCl + NaCl.2\,H_2O$ Punkt D
2. $Na_2SO_4.10\,H_2O + NaCl.2\,H_2O$ „ E
3. $Na_2SO_4.10\,H_2O + K_2SO_4$ „ F
4. $KCl + K_2SO_4$ „ G

Schliesslich haben wir noch die vier Kryohydrate der einzelnen Salze, und zwar $NaCl\cdot 2H_2O(H)$, $Na_2SO_4\cdot 10H_2O(J)$, $KCl(K)$, $K_2SO_4\cdot(L)$ und schliesslich als Ausgangspunkt den Gefrierpunkt des Wasser (M).

In geeigneter Weise durch Linien und Flächen verbunden, entwickelt sich aus diesen Punkten das Gesamtbild aller möglichen Lösungen, mit denen das Eis in Berührung sein kann.

1. Zunächst die Lösungen in Berührung mit Eis allein, dargestellt durch die Fläche, die von M nach links gehend begrenzt wird von $HEJFLGKD$.

2. In zweiter Linie kommen dann die mit Eis und je einem Salz in Berührung befindlichen Lösungen, und zwar:

a. $HEAD$ in Berührung mit Eis und $NaCl\cdot 2H_2O$
b. $JEABF$ „ „ „ „ „ $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$
c. $FBGL$ „ „ „ „ „ K_2SO_4
d. $ADKGB$ „ „ „ „ „ KCl

3. In Berührung mit je zwei Salzen und Eis befinden sich die Lösungen, dargestellt durch eine zwei der obigen Ebenen gemeinsame Linie, und zwar:

a. AE in Berührung mit Eis $+ NaCl\cdot 2H_2O + Na_2SO_4\cdot 10H_2O$
b. BF „ „ „ „ $+ Na_2SO_4\cdot 10H_2O + K_2SO_4$
c. BG „ „ „ „ $+ K_2SO_4 + KCl$
d. AD „ „ „ „ $+ KCl + NaCl\cdot 2H_2O$
e. ACB „ „ „ „ $+ Na_2SO_4\cdot 10H_2O + KCl$.

Der Sättigung an drei Salzen neben Eis entspricht das Zusammentreffen dreier dieser Ebenen in $A(Na_2SO_4\cdot 10H_2O + KCl + NaCl\cdot 2H_2O)$, und $B(Na_2SO_4\cdot 10H_2O + KCl + K_2SO_4)$.

Setzt man also beispielsweise zu Eis KCl zu und erniedrigt die Temperatur, so gerät man längs der Linie MK auf den Punkt K (KCl + Eis). Von dort gelangt man entweder durch Zusatz von K_2SO_4 auf den Punkt C(Eis $+ K_2SO_4 + KCl$) oder durch Zusatz von $NaCl$ auf den Punkt D ($KCl + NaCl\cdot 2H_2O$ + Eis) oder durch Zusatz von Na_2SO_4 auf den Punkt C ($KCl + Na_2SO_4\cdot 10H_2O$ + Eis). Von letzterem Punkte aus gelangt man durch Zusatz von $NaCl$, resp. K_2SO_4, zu A, resp. B die die Kryohydrate der beiden Triaden darstellen.

Setzt man äquimolekulare Mengen eines der beiden reziproken Salzpaare zu, so gelangt man direkt zum Punkte C. Ist dagegen ein Überschuss von Na_2SO_4 gegen KCl vorhanden, so wird man auf einen Punkt der Linie JC, bei einem Überschuss von KCl auf einen Punkt der Linie KC gelangen.

Setzt man zu D $(KCl + NaCl.2\,H_2O)$ Na_2SO_4 zu, so gelangt man zu A. Aber auch durch Zusatz von wenig K_2SO_4 gelangt man zu demselben Punkt, indem das zugesetzte K_2SO_4 sich mit dem am Boden liegenden $NaCl$ zu $KCl + Na_2SO_4$ umsetzt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch bei anderen Zusätzen das schliessliche Resultat der Abkühlung (resp. Erwärmung) ableiten.

Treten wir jetzt dem wirklichen Sachverhalt näher, so ist in erster Linie zu berücksichtigen, dass bei der gewählten Kombination $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ neben KCl (Punkt C) nicht existieren kann oder höchstens nur in labiler Form und dann in der Verlängerung von AB liegen würde. Zweitens tritt das Doppelsalz $K_3Na(SO_4)_2$ auf. Dadurch ändert sich das in Fig. 6 entwickelte Bild zu dem der Fig. 7, wo als $B_1\,B_2\,F_1\,F_2$ sich ein Feld für das Doppelsalz einschiebt.

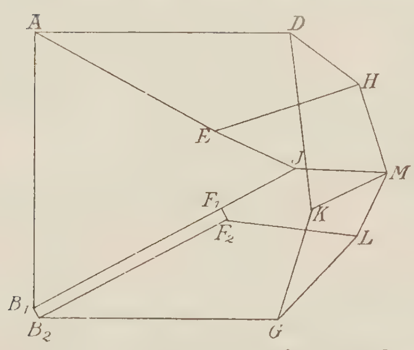


Fig. 7. Kryohydrat. Feld für neutrale SO_4-, Cl_2-, K_2-, Na_2-Lösungen.

Erklärung der Figur 7.

In den einzelnen Punkten koëxistieren neben Eis:

In H	$NaCl.2\,H_2O$
L	K_2SO_4
K	KCl
J	$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$
D	$NaCl.2\,H_2O + KCl$
G	$K_2SO_4 + KCl$
E	$NaCl.2\,H_2O + Na_2SO_4 . 10\,H_2O$
$\{ F_1$	$K_3Na(SO_4)_2 + Na_2SO_4 . 10\,H_2O$
$\ \ F_2$	$K_3Na(SO_4)_2 + K_2SO_4$
$\{ B_1$	$K_3Na(SO_4)_2 + Na_2SO_4 . 10\,H_2O + KCl$
$\ \ B_2$	$K_3Na(SO_4)_2 + K_2SO_4 + KCl$
A	$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + KCl + NaCl . 2\,H_2O$.

Auf den einzelnen Linien existieren neben Eis:

Auf MH, ML, MJ, MK	keine festen Salze.
Auf HD und HE	$NaCl.2\,H_2O$
LG „ LF_2	K_2SO_4
JE „ JF_1	$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$
KG „ KD	KCl
F_1F_2	$K_3Na(SO_4)_2$

Auf EA	$NaCl.2H_2O + Na_2SO_4.10H_2O$ (bei K-haltiger Lösung)
DA	$NaCl.2H_2O + KCl$ (bei SO_4-haltiger Lösung)
F_1B_1	$K_3Na(SO_4)_2 + Na_2SO_4.10H_2O$ } (bei Cl-haltiger Lösung
F_2B_2	$K_3Na(SO_4)_2 + K_2SO_4$ }
GB	$K_2SO_4 + KCl$ (bei Na-haltiger Lösung)
B_1B_2	$K_3Na(SO_4)_2 + KCl$
AB	$Na_2SO_4.10H_2O + KCl$

(mit überschüssigem $NaCl$ in der Lösung).

Auf den einzelnen Flächen existieren neben Eis:

Auf $HEJF_1F_2LGKD$	kein festes Salz
$ADKGB_1B_2$	KCl
$ADHE$	$NaCl.2H_2O$
$AEJF_1B_1$	$Na_2SO_4.10H_2O$
LF_2B_2G	K_2SO_4
$F_1F_2B_1B_2$	$K_3Na(SO_4)_2$

5. Numerische Daten.

In der weiter unten folgenden Tabelle geben wir die kryohydratischen Temperaturen nebst Zusammensetzung der Lösungen. Eigene Bestimmungen der Konzentration sind unsererseits nicht angestellt worden, wir haben sie aus der Litteratur zusammengestellt. Zu bemerken ist indessen, dass es namentlich bei den Versuchen Mazottos ungewiss ist, ob sein $NaCl$ als solches oder als $NaCl.2H_2O$ auftrat. Die kryohydratische Temperatur dieses Hydrates, das sich bei 0·15° aus dem $NaCl$ bildet, bestimmten wir zu — 21·2°. Rüdorff[1]) giebt — 21·3°, de Coppet[2]) — 21·85°, Mendelejew[3]) — 23°. Das Natriumchloriddihydrat bleibt sehr hartnäckig aus, selbst wenn die Lösungen stark unterkühlt werden. Man ruft es am besten durch Eintragen von etwas fester CO_2 in abgekühlten Lösungen hervor. Vielleicht hat Mendelejew das labile Kryohydrat des $NaCl$ unter den Händen gehabt. Dagegen spricht allerdings, dass die von ihm gefundene Konzentration eine kleinere ist, als die von de Coppet, nämlich $NaCl.10H_2O$ gegen $NaCl.9{\cdot}1H_2O$.

Eine besondere Bemerkung verdienen noch die kryohydratischen Punkte von Glaserit + K_2SO_4, resp. Glaserit + $Na_2SO_4.10H_2O$. Dieselben liegen so nahe zusammen, beide bei — 3°, dass uns die Feststellung einer Differenz zwischen beiden Temperaturen unmöglich war. Dies besagt, dass bei eben denselben Temperaturen auch die Spaltung

[1]) Landolt-Börnstein, S. 315 (1894).

[2]) Bull. Soc. Vaudoise S. 125 (1871—1873).

[3]) Lehrbuch S. 460.

des Doppelsalzes in diese beiden Komponenten eintritt. Tritt die Spaltung früher ein, so existiert nur eine kryohydratische Temperatur, nämlich von $K_2SO_4 + Na_2SO_4.10H_2O$; andernfalls deren zwei, nämlich Doppelsalz + je einer Komponente.

Immerhin aber glauben wir schliessen zu dürfen, dass das Gefrieren früher stattfindet, als die Spaltung, und haben daher in der Fig. 7 zwei, wenn auch einander sehr naheliegende, kryohydratische Punkte F_1 und F_2 vermerkt. Der gleiche Zufall wiederholt sich bei dem Gefrieren des Doppelsalzes nebst Komponente in Anwesenheit von KCl. Auch hier fallen praktisch Spaltungstemperatur und die beiden kryohydratischen Temperaturen zusammen, sie liegen bei -14^0. In der Figur ist wieder die Annahme gemacht, dass das Gefrieren zuerst stattfindet, dass also B_1 und B_2 verschieden sind.

Tabelle der Kryohydrate

Punkt in Fig. 7	Bodenkörper	Temperatur	1000 Mole H_2O enthalten				Autor
			Cl_2	K_2	Na_2	SO_4	
K	KCl	-11.1^0	29.7	29.7	—	—	Roloff[1]), Bruni[2])
J	$Na_2SO_4.10H_2O$	-1.2	—	—	5.07	5.07	de Coppet[3]
L	K_2SO_4	-1.2	—	5.2	—	5.2	Guthrie[4])
H	$NaCl.2H_2O$	-21.85	45.6	—	45.6	—	de Coppet[3]
E	$NaCl.2H_2O(?) + Na_2SO_4.10H_2O$	-21.4	46.36	—	46.61	0.25	Mazotto[5])
D	$NaCl.2H_2O(?) + KCl$	-23.7	50.09	10.51	39.58	—	„
G	$KCl + K_2SO_4$	-10.9	29.23	30.68	—	1.45	„
F_1	$K_3Na(SO_4)_2 + Na_2SO_4.10H_2O$	-3	—	10.03	6.21	16.24	M. u. S.
F_2	$K_3Na(SO_4)_2 + K_2SO_4$	-3	—	10.03	6.21	16.24	„
B_1	$K_3Na(SO_4)_2 + Na_2SO_4.10H_2O + KCl$	-14	32.94	25.55	8.78	1.39	„
B_2	$K_3Na(SO_4)_2 + K_2SO_4 + KCl$	-14	32.94	25.55	8.78	1.39	„
A	$Na_2SO_4.10H_2O + KCl + NaCl.2H_2O(?)$	-23.3	58.97	15.15	44.20	0.41	Mazotto[5])

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 578. [2]) Gazz. Chim. Italiana 1897. S. 1. [3]) Loc. cit.

[4]) Phil. Mag. (4) **49**, 1. Guthrie findet eine viel zu hohe Konzentration, nämlich 7.9 K_2SO_4, wir wählen daher einen aus Arrhenius (diese Zeitschr. **2**, 496) Bestimmungen interpolierten Wert. [5]) Nuovo Cimento (3) **29**, 21 (1891).

6. Diskussion der Resultate.

I. Über die vier kryohydratischen Temperaturen der Einzelsalze ist nicht viel zu sagen. Es ist wahrscheinlich, dass de Coppet das Hydrat und nicht das Anhydrid von $NaCl$ unter den Händen hatte, erstens weil seine Temperatur (— 21·85°) von der unserigen (— 21·2°) nicht allzu weit entfernt ist, und dann auch, weil die von ihm angegebene Konzentration schlecht mit der Löslichkeit des $NaCl$ für diese Temperatur übereinstimmen, weil diese Löslichkeitskurve bekanntlich fast geradlinig verläuft, ihm aber bei 0° die Löslichkeit 55Na_2Cl_2 auf 100H_2O zukommt, statt der von de Coppet gefundenen 45·6Na_2Cl_2.

II. Bezüglich der nächsten fünf Punkte (zwei Salze, E, D, G, F_1 und F_2) ist bemerkenswert, dass der kryohydratische Punkt von $KCl + K_2SO_4$ innerhalb der Versuchsfehler mit dem von KCl zusammenfällt. Auffällig ist demgegenüber die starke Herabdrückung des Punktes für $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ durch K_2SO (auf — 3°). Die Zahlen laden zu einer Erörterung über die molekulare Depression ein, doch sei hier davon Abstand genommen.

III. Am wichtigsten für unser engeres Thema sind die beiden Punkte A und B (resp. B_1 B_2). Mazotto erhielt dieselben, als er $(NaCl + K_2SO_4)$, resp. $(KCl + Na_2SO_4)$ mit einer kleinen Menge Wasser versetzte und die Erstarrungstemperatur bei starker äusserer Abkühlung (— 60°) beobachtete. Er bemerkt, dass bei gewissen reziproken Salzpaaren, z. B. bei den beiden obigen, Lösungen entstehen, bei denen alle Äquivalente ungleich sind, und schliesst daraus ganz richtig, dass ein drittes festes Salz abgeschieden sein muss. Bei anderen Salzpaaren, z. B. $(NH_4Cl + NaNO_3)$ erhält er jedoch kryohydratische Lösungen, in denen $NH_4 = Cl$ und mithin $Na = NO_3$ ist, während beim reziproken System $(NaCl + NH_4NO_3)$ Ungleichheit in den Äquivalenten eintritt. Ganz sachgemäss bringt er dies mit den bekannten Versuchen von Rüdorff in Zusammenhang und schlägt vor, solche Salzpaare, welche nach den Versuchen von Rüdorff oder seinen eigenen Lösungen geben, in denen keine Zersetzung eingetreten ist, „bestimmte" („fisse"), die anderen dagegen „veränderliche" („variabili") Lösungen zu nennen.

Bezüglich der Versuche Rüdorffs ist schon an anderer Stelle[1]) eine Erläuterung im Lichte der Gleichgewichtslehre gegeben worden. Da nun die kryohydratischen Punkte auch nichts anderes als Löslichkeitspunkte sind, so können die dort gemachten Bemerkungen auch ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen werden.

[1]) Phasenregel, Leipzig und Wien 1893. S. 64.

Sehen wir zunächst von der Existenz eines Doppelsalzes ab, was beispielsweise für das Salzpaar ($NH_4Cl + NaNO_3$) zutrifft, so ist die Frage, ob dieses Salzpaar eine „veränderliche" oder „bestimmte" Lösung bilden wird, einfach eine Temperaturfrage. Innerhalb des Umwandlungsintervalls der reziproken Salzpaare entstehen nur „veränderliche", ausserhalb dieses Intervalls nur „bestimmte" Lösungen. So liegt das untere Ende des Umwandlungsintervalls für ($NH_4Cl + NaNO_3$) bei 5·5° [1]) also musste für den kryohydratischen Punkt eine „bestimmte" Lösung gefunden werden. Hierbei — und das ist wichtig — spielen die angewandten Mengen keinerlei Rolle. Anders beim reziproken System $NaCl + NH_4NO_3$. Dieses System ist weder für sich, noch bei Anwesenheit vom dritten oder vierten Salz existenzfähig. Welche Lösung etwa beim kryohydratischen Punkt entsteht, hängt lediglich von den Mengenverhältnissen ab. Wählt man gleiche molekulare Mengen, so muss derselbe Punkt erhalten werden, wie bei ($NH_4Cl + NaNO_3$), da ein vollständiger doppelter Umsatz eintritt. Ist jedoch eines der beiden Salze $NaCl$ oder NH_4NO_3 molekular genommen stärker vertreten als das andere, so bekommt man eine der beiden Triaden

$$NH_4Cl + NaNO_3 + NaCl \text{ oder}$$
$$NH_4Cl + NaNO_3 + NH_4NO_3.$$

Da Mazotto bei Bestimmung des Kryohydrates von angeblich ($NaCl + NH_4NO_3$) nicht von äquimolekularen Mengen ausging, so geriet er in Wirklichkeit auf den kryohydratischen Punkt, und zwar auf den zweiten.

Für diesen Fall passt unsere Fig. 6, welche eben der Existenz des reinen reziproken Salzpaares entspricht. Es sei dort jetzt

J das Kryohydrat von NH_4Cl
K „ „ „ $NaNO_3$
C „ „ „ ($NH_4Cl + NaNO_3 = R_I$)
B „ „ „ $R_I + NaCl$
A „ „ „ $R_I + NH_4NO_3$.

Setzt man zu Eis R_I hinzu, und zwar in einem solchen Verhältnis, wie sie im Kryohydrate vorhanden sind, und kühlt ab, so bewegt man sich, ohne eine andere Linie zu treffen, direkt von M nach C.

Sind NH_4Cl und $NaNO_3$ in einem anderen Verhältnis, so wird man bei Überschuss des ersteren von M ausgehend zunächst auf JC, bei Überschuss von $NaNO_3$ auf KC treffen, um in beiden Fällen bei wei-

[1]) Meyerhoffer, Wiener akad. Ber. **104**, (IIb) 847.

terer Abkühlung einer dieser beiden Linien entlang fortschreitend nach *C* zu gelangen.

Setzt man dagegen $R_{II} = NaCl + NH_4NO_3$ in irgend einem anderen als molekularen Verhältnisse zu Eis hinzu, so muss man schliesslich nach *B* oder *A* gelangen, indem durch doppelten Umsatz R_I gebildet wird und das überschüssige $NaCl$ oder NH_4NO_3 zurückbleibt. Der genauere Weg, der dann eingeschlagen wird, könnte nur bei Kenntnis aller Löslichkeiten angegeben werden.

Nun darf nicht unerwähnt bleiben, dass Mazotto in beiden Fällen dieselbe kryohydratische Temperatur, nämlich —31·4° fand (No. 35 und 36 seiner Tabelle). Daraufhin seien auch seine Löslichkeitsdaten mitgeteilt (auf Moleküle umgerechnet).

Für das Kryohydrat von

$$(NH_4Cl + NaNO_3)$$

findet er $100\,H_2O.7{\cdot}88\,NH_4Cl.11{\cdot}81\,NaNO_3$

Für das Kryohydrat von angeblich $(NaCl + NH_4NO_3)$ in Wirklichkeit von $(NH_4Cl + NaNO_3 + NH_4NO_3)$

$$100\,H_2O.6{\cdot}96\,NH_4Cl.7{\cdot}58\,NaNO_3.4{\cdot}69\,NH_4NO_3$$

Eine Bestätigung für die Gleichheit beider Temperaturen bietet der Umstand, dass die Molekülzahl der Salze die gleiche ist, im ersten Falle 19·69, im zweiten 19·23. Wenn daher im zweiten Fall faktisch ein Kryohydrat vorlag und nicht etwa ein Löslichkeitsprodukt (mit zwei Salzen und Eis als Bodenkörper), so liegt die bemerkenswerte Thatsache vor, dass Zusatz eines Salzes (NH_4NO_3) zu einem Kryohydrat von zwei anderen $(NH_4Cl + NaNO_3)$ weder eine Temperatur-, noch eine Konzentrationsverschiebung, sondern nur eine Verdrängung, und zwar Molekül pro Molekül hervorruft.

Jedenfalls dient das Vorangehende zur Illustrierung des Verhaltens von kryohydratischen Erscheinungen ausserhalb des Umwandlungsintervalls reziproker Salzpaare. Es sei noch hinzugefügt, dass auch Rüdorff das Salzpaar $NH_4Cl + NaNO_3$ in Bezug auf seine Löslichkeit prüfte, dabei aber eine Lösung erhielt, die die vier Äquivalente in ungleicher Menge aufwies. Dies rührt davon her, dass er die Löslichkeit oberhalb 5·5°, also bereits innerhalb des Umwandlungsintervalls untersuchte.

Ein zweites Beispiel liefert das Salzpaar $KNO_3 + NH_4Cl$. Hier hat Rüdorff bei Zimmertemperaturen die Löslichkeit bestimmt und in der Lösung $K = NO_3$ und $NH_4 = Cl$ gefunden, also ausserhalb des Umwandlungsintervalls. In Übereinstimmung damit findet Mazotto in der kryohydratischen Lösung dieses Paares wieder gleiche Äquivalente, und

zwar bei der Temperatur — 18·3°. Für das reziproke Salzpaar findet er dagegen ungleiche Äquivalente und eine tiefere Temperatur, nämlich — 22·6°, welche wohl gleich bedeutend ist mit dem kryohydratischen Punkt für $KNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$.

Ein wenig anders liegen die Verhältnisse, wenn die kryohydratische Region noch innerhalb des Umwandlungsintervalls gelegen ist. Dann werden die kryohydratischen Lösungen der beiden Triaden die allein existenzfähigen sein, es ist daher auch nicht möglich, ein Kryohydrat zu realisieren, in dem die Äquivalente paarweise gleich sind, welches der beiden reziproken Salzpaare man auch anwendet. Nehmen wir einen Augenblick an, der Glaserit existierte nicht (oder wäre schon früher in seine Komponenten zerfallen), so werden vom stabilen Salzpaar $Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl = R_I$ nur die Kryohydrate vorhanden

$$R_I + K_2SO_4$$

(Punkt B in Fig. 7, durch Zusammenfallen von B_1 und B_2 entstanden)

und $$R_I + NaCl . 2 H_2O \text{ (Punkt } A).$$

Geht man daher von R_I aus, so scheidet sich K_2SO_4 aus, und man gelangt auf B. Beim Ausgehen von $R_{II} (K_2SO_4 + NaCl)$ findet eine Umsetzung statt, und man gelangt bei einem Überschuss von $NaCl$ auf Punkt A, bei einem Überschuss von K_2SO_4 dagegen wieder auf Punkt B. Hier hätte es also der Zufall wollen können, dass Mazotto mit beiden reziproken Salzpaaren denselben kryohydratischen Punkt erreicht hätte, wenn er nur beispielsweise im vorliegenden Fall einen genügenden Überschuss von K_2SO_4 beim zweiten Versuch angewandt hätte. Dies geschah aber nicht, und so führte ihn sein zweiter Versuch zu A (— 23·3°).

Es ist auch leicht einzusehen, weshalb Mazotto bei keinem seiner (drei) Fälle, in denen die kryohydratischen Temperaturen innerhalb des Umwandlungsintervalls lagen, solche zwei gleiche Punkte realisierte. (Mazotto untersuchte alle möglichen Kombinationen der Sulfate, Nitrate und Chloride von Natrium, Kalium und Ammonium.)

Der Überschuss des einen Salzes, das sich bei Berührung des stabilen reziproken Systems mit Wasser abspaltet, hier also des K_2SO_4, muss ein sehr beträchtlicher sein, wenn man ausgehend von $K_2SO_4 + NaCl$ dieselbe kryohydratische Temperatur (— 14°) erreichen will, wie bei ($Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl$). Es genügt nämlich nicht, dass man am kryohydratischen Punkt (— 14°) angelangt, eine Lösung vor sich hat, die mit den Bodenkörpern $Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl + K_2SO_4$ in Berührung ist. Soll diese Lösung, wie die sonstigen kryohydratischen Lösungen, beim Versuch weiterer Abkühlung Eisausscheidung und völlige Erstarrung

nebst konstanter Temperatur aufweisen, so muss die Menge des festen K_2SO_4 in einem gewissen Verhältnis zur Lösung stehen, so dass bei mehr Lösung auch mehr K_2SO_4 am Boden liegt. Denn die Lösung ist inkongruent gesättigt, sie enthält trotz des am Boden liegenden K_2SO_4 einen Überschuss an $NaCl$. Also wird durch das Erstarren der Lösung das K_2SO_4 verschwinden, resp. mit dem austretenden $NaCl$ sich zu $Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl$ umsetzen. Ist nur so wenig K_2SO_4 vorhanden, dass es vor völliger Erstarrung verzehrt ist, dann verschwindet dieser eine Bodenkörper, und die nun variabel gewordene Lösung, mit den Bodenkörpern $Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl +$ Eis, bewegt sich, unter dem Einfluss der Abkühlung von B (—14°) nach A (—23·3°), wo jetzt das $NaCl_2 . 2 H_2O$ erscheint und die Lösung kryohydratisch erstarrt.

Dies führt dazu, die beiden hier gekennzeichneten Arten von Kryohydraten besser auseinanderzuhalten. Wir wollen sie der bisherigen Nomenklatur entsprechend als inkongruente, resp. kongruente Kryohydrate bezeichnen. Die letzteren erstarren gleichmässig mit oder ohne Bodenkörper, bei den inkongruenten ist dagegen die Anwesenheit einer von der Lösungsmenge abhängigen Quantität eines festen Salzes nötig, weil sonst die Lösung eine Zeitlang konstante Temperatur neben Eisausscheidung aufweisen, sich jedoch hierauf noch weiter abkühlen lassen würde, bis zu einem kongruenten Kryohydrat. Daraus folgt, dass man leicht bei einer kryohydratischen Bestimmung zwei Temperaturkonstanzen erhalten kann, wenn man bis zum völligen Erstarren geht. Die Verhältnisse liegen genau so wie bei der isothermischen Einengung, weil hier wie dort das Wasser der Lösung entzogen wird [1]).

Hieran knüpft sich noch eine Bemerkung. Während sonst am vorteilhaftesten eine Gefriermischung so hergestellt wird, dass man genau die kryohydratische Lösung durch Mischen der berechneten Mengen der festen Bodenkörper mit einer bestimmten Menge Wasser erzielt, welche Lösung dann wie ein einheitlicher Körper erstarrt und wieder schmilzt, ist dies bei den inkongruenten Kryohydraten unmöglich. Man kann aus $Na_2SO_4 . 10 H_2O + KCl + K_2SO_4 + H_2O$ die kryohydratische Lösung der drei festen Salze nicht herstellen, ohne dass noch extra festes K_2SO_4 ausgeschieden wird, welche ausgeschiedene Menge dann freilich beim völligen Erstarren wieder aufgezehrt wird.

Existiert wie in unserem Falle noch ein Doppelsalz, so sind drei kryohydratische Lösungen mit sämtlichen Äquivalenten möglich (B_1, B_2

[1]) Analoge Verhältnisse gelten für ein Doppelsalz, wenn die kryohydratische Region innerhalb seines Umwandlungsintervalls liegt. Auch hier müssen bei ungenügendem Überschuss der einen Komponente zwei Temperaturkonstanzen eintreten.

und A), von denen wir zwei inkongruente Kryohydrate darstellen (B_1 und B_2). Auf welchen Punkt man bei Zusatz von R_I oder R_{II} zu Eis und Abkühlung gelangt, hängt von den angewandten Mengen der Einzelsalze und des Eises ab. Mit R_I kann man natürlich nie direkt auf A kommen, sondern nur auf B_1 oder B_2. Dagegen ermöglichen wechselnde Mengen von den R_{II} Salzen ($KCl + Na_2SO_4$) mit variabeln Eismengen auf jeden der drei Punkte zu gelangen.

Allgemein gesprochen, würde man also nicht voraussagen können, wie weit sich eine verdünnte, Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium enthaltende Lösung abkühlen lässt, da eine dreifache Grenze existieren kann, B_1, B_2 und A (von denen freilich B_1 und B_2 praktisch zusammenfallen). Wenn man aber die etwa ausgeschiedenen Bodenkörper immer wieder entfernt, oder, was dasselbe ist, wenn man immer nur die Lösung kühlt, so gelangt man nur zu dem Punkte A, dem kongruenten Kryohydrat.

Dies beruht darauf, dass die Lösung, die sich allmählich an $Na_2SO_4 + KCl$ bereichert, sich wegen der Abwesenheit von festem K_2SO_4 auch ungehindert an $NaCl$ bereichern kann, bis sie die Zusammensetzung des tiefsten Punktes A besitzt, wo sie als Ganzes wie ein einheitlicher Körper gefriert.

Für die praktische Darstellung von komplizierten kryohydratischen Gemischen ergiebt sich hierdurch die Regel, unter fortwährendem Kühlen und Rühren (zur Erreichung des Gleichgewichts, der Sättigung) stets die Lösung abzugiessen und nur diese weiter zu kühlen, bis man den tiefsten Punkt erreicht.

Es können in einem Systeme auch zwei oder mehrere kongruente kryohydratische Punkte vorhanden sein, beispielsweise A, C und B, Fig. 6. Dann kann je nach der ursprünglichen Lösung der eine oder der andere derselben erreicht werden, wenn immer nur die Lösung gekühlt wird.

Die schon angedeutete Analogie mit den Erscheinungen der isothermischen Einengung tritt hier von neuem zu Tage. Engt man eine neutrale Lösung, die Mg, K_2, Cl_2 und SO_4 enthält, etwa bei 25° ein, so kann man, falls die sich ausscheidenden Salze zugegen bleiben, auf eine ganze Reihe von Punkten gelangen. Entfernt man aber immer wieder die Salze, so kommt man schliesslich stets nur auf einen einzigen Punkt, den Krystallisationsendpunkt, der die alleinige kongruente Lösung mit drei Bodenkörpern darstellt, und die bis zur völligen Eintrocknung unverändert bleibt[1]). Dieser Krystallisationsendpunkt ent-

[1]) van't Hoff u. a.: Stassfurter Abhandlungen. Berichte der Königl. Preuss Akademie 1896—1899. Siehe namentlich Nr. V, **46**, 1029 (1897).

spricht dem hier näher definierten kryohydratischen Endpunkt *A*. Der Unterschied zwischen der Einengung bei konstanter Temperatur und der hier erfolgenden Abkühlung wird an anderer Stelle näher zu betrachten sein, wo dann auch die kryohydratischen Bahnen (in Analogie zu den „Krystallisationsbahnen“) zu erörtern sein werden.

Als Schlussbemerkung sei die Analogie des kryohydratischen Feldes mit dem Glaubersalz-Anhydridfeld hervorgehoben, die die Ursache ihrer hier gemeinschaftlichen Betrachtung war. Alle Lösungen im Felde sind uneinengbar, überall haben die Bodenkörper (auch wenn es Hydrate sind) die gleiche Tension wie die Lösung, (immer unter der Voraussetzung, dass die anhydrischen Salze nicht flüchtig sind). In einem *pt*-Diagramm würden alle Punkte ohne Ausnahme auf die Tensionskurve des Eises zu liegen kommen, und das mithin so vielgestaltige Feld (Fig. 6 und 7) in eine einzige Linie zusammenfallen.

Zusammenfassung.

1. Bei vielen sekundären Umwandlungen, die gerade das grosse Gebiet der nichtflüchtigen Salze umfassen, eignet sich die Phasenlehre weniger zur Diskussion, als die van't Hoffsche Auffassung von der durch Fremdkörper herabgedrückten Umwandlungstemperatur.

2. Es werden zwei Serien von solchen sekundären Umwandlungen betrachtet, die zum Begriff eines Existenzfeldes für uneinengbare Lösungen führen.

3. Eine Diskussion des kryohydratischen Feldes legt die Analogie mit der isothermischen Einengung dar und führt zur Unterscheidung zwischen kongruenten und inkongruenten Kryohydraten.

Wilmersdorf bei Berlin
und McGill-University Montreal,
August 1899.

Zur Gibbsschen Phasenregel.

Von

C. H. Wind.

Es mag wahr sein[1], dass die Bedeutung der Gibbsschen Phasenregel zuweilen zu hoch angeschlagen worden ist, sicher ist es, dass sie in ihrer grossen Einfachheit einen neuen Gesichtspunkt eröffnet hat für die Auffassung schon bekannter Gleichgewichte und in manchen Fällen in Bezug auf solche die richtige Sachlage zu Tage gefördert hat, und dass sie nicht weniger bei dem Auffinden und dem Studium neuer Gleichgewichte sich als eine sehr wertvolle Führerin erwiesen hat.

Die einfache und ganz allgemeine Formulierung, deren die Regel fähig ist, legt es nahe, dass sie auch aus ganz allgemeinen Thatsachen und Betrachtungen herzuleiten sein muss. Der Beweis aber, den der Entdecker selber angegeben hat[2], macht Gebrauch von einigen speziellen, aus dem Entropiegesetze durch Rechnung abgeleiteten Resultaten und ist ohnehin nicht so einfach und klar, wie man es wünschen dürfte. Auch in Herrn Plancks Thermodynamik[3] erscheint die Phasenregel, beiläufig allerdings, als ein Resultat solcher Rechnungen.

Herr Nernst dagegen versucht es in seinem trefflichen Buche über Theoretische Chemie[4], einen einfachen und auf allgemeinen Thatsachen fussenden Beweis für die Regel herzubringen. Nur kann man diesen Versuch nicht als gelungen ansehen, weil an einigen Stellen die Schlussweise nicht befriedigend ist. Herrn Bancrofts Beweisführung in seinem Werke über „The Phase Rule“[5] ist der Nernstschen ziemlich ähnlich.

Ich erlaube mir daher, hier zu versuchen, in möglichst einfacher Weise eine folgerichtige Ableitung der Regel darzubieten, welche meines Wissens bisher nicht von anderer Seite publiziert worden ist. Allein

[1] W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Aufl. S. 579. Stuttgart 1898.

[2] Thermodynamische Studien. S. 115. Leipzig 1892.

[3] Thermodynamik. S. 169. Leipzig 1897.

[4] Loc. cit. S. 563.

[5] The Phase Rule. New-York 1897.

es hat der Zufall gewollt, dass eben jetzt in Neubearbeitung von Herrn J. P. Kuenen der Band über die Wärme von Bosschas „Leerboek der Natuurkunde“ erschienen ist, worin sich für die Phasenregel ein Beweis vorfindet, welcher prinzipiell dem meinigen sehr nahe verwandt ist. Ich werde daher für den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit keine Prioritätsansprüche erheben; da das genannte Lehrbuch aber nur wenigen zugänglich ist und ausserdem meine Betrachtungen etwas allgemeiner und weiter ausgeführt sind als die darin vorkommenden, habe ich geglaubt, nicht auf Publikation derselben verzichten zu müssen.

§ 1. **Ein Grundsatz.**

Das Entropiegesetz besagt, dass nur solche Änderungen stattfinden, wobei Entropievermehrung eintritt.

Wenn also in einem aus mehreren homogenen, im allgemeinen zusammengesetzten Körpern oder Phasen bestehenden System eine (physikalische oder chemische) Reaktion stattfindet, so lässt sich daraus folgern, dass der Zustand des Systems derart ist, dass diese Reaktion eine Entropievermehrung mit sich bringen kann. Wenn bei einem etwas anderen Zustande des Systems dieselbe Reaktion in entgegengesetztem Sinne stattfindet, so beweist dies, dass jetzt durch diese entgegengesetzte Reaktion eine Entropievermehrung eintreten kann.

Besteht aber bei einem bestimmten Zustande des Systems Gleichgewicht in Bezug auf die betreffende, sonst mögliche Reaktion, so beweist dies endlich, dass jetzt die Reaktion weder in dem einen, noch in dem anderen Sinne eine Entropievermehrung mit sich bringen würde, dass also die Entropie der durch die Reaktion entstehenden Produkte, vermehrt um den etwaigen Entropiegewinn der mit dem System in Wärmegleichgewicht befindlich zu denkenden Umgebung, gleich ist der Entropie der bei der Reaktion verschwindenden Bestandteile. Da aber die genannten drei Entropiewerte Funktionen sind der Zustände, worin sämtliche an der Reaktion beteiligten Körper sich befinden, im allgemeinen also von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Phasen des Systems, so lässt diese Folgerung aus dem Entropiegesetze sich auch folgenderweise aussprechen:

In einem im Gleichgewicht befindlichen System beliebiger homogener zusammengesetzter Körper oder Phasen muss für jede Reaktion, welche als bei etwas abgeändertem Zustande in dem einen oder anderen Sinne möglich anzunehmen ist, zwischen den Zustandsvariabeln, d. h. Temperatur, Druck und

den Bestimmungsstücken der Zusammenstellung der einzelnen Phasen, eine bestimmte (thermodynamische) Beziehung bestehen.

Bloss diese Folgerung des Entropiegesetzes, welche wir in der Folge als unseren Grundsatz bezeichnen wollen, brauchen wir zur Herleitung der Phasenregel anzuwenden; und dabei kann es ganz dahin gestellt bleiben, in welcher Weise sich die Beziehung, von der im Grundsatze die Rede ist, für die verschiedenen denkbaren Reaktionsarten mathematisch formulieren lässt.

Es ist klar, dass die Gleichgewichtsbedingung, welche einer Reaktion entspricht, die auch durch Verbindung einiger anderer Reaktionen hervorgebracht werden kann, abhängig von den diesen Reaktionen entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen sein wird. Solchen „abhängigen" Reaktionen entsprechen also keine neuen Beziehungen. Wo in der Folge von Reaktionen schlichthin die Rede ist, sind darunter immer unter sich unabhängige Reaktionen zu verstehen.

§ 2. Die Zahl α der unabhängigen Bestandteile des Systems.

Es bestehe das betrachtete System aus β verschiedenen Phasen.

Wir wählen zur abgesonderten Betrachtung eine beliebige Phase aus, welche N Bestandteile enthalten möge. Der Zustand dieser Phase ist im allgemeinen bestimmt, wenn T, p und die Molenzahlenverhältnisse der Bestandteile bestimmt sind. Wären diese Molenzahlenverhältnisse ganz unabhängig, so gäbe es also für diese Phase $2 + (N - 1)$ oder $N + 1$ Bestimmungsstücke des Zustandes. Für jede Reaktion, welche zwischen den Bestandteilen denkbar ist, besteht aber wegen unseres Grundsatzes eine Beziehung zwischen diesen Bestimmungsstücken, welche uns erlaubt, eine der Molenzahlenverhältnisse als von den anderen Bestimmungsstücken abhängig oder, wie man es auch kürzer ausdrückt, einen der Bestandteile als „abhängig" zu betrachten. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile wird also für jede solche denkbare Reaktion um eine Einheit eingeschränkt.

Es möge die Zahl der unabhängigen Bestandteile, in diesem Sinne, für die Phasen gesondert $n_1, n_2 \ldots n_\beta$ betragen. Die Gesamtzahl der unabhängigen Bestandteile der einzelnen Phasen, zu deren Bestimmung man also allen im Inneren jener einzelnen Phasen denkbaren Reaktionen in der angegeben Weise Rechnung zu tragen hat, wird dann:

$$n_1 + n_2 \ldots + n_\beta.$$

Es werden unter den zur Erhaltung dieser Zahl mitgezählten Bestandteilen im allgemeinen solche vorkommen, welche mehreren Phasen gemeinschaftlich sind, und wir setzen voraus, dass die behufs der Zählung als „abhängig“ betrachteten Bestandteile sämtlich so gewählt sind, dass die übrigen, d. h. die mitzuzählenden Bestandteile möglichst oft für mehrere Phasen die gleichen sind. Die Zahl der unter dieser Voraussetzung bei den $n_1 + n_2 + \ldots + n_\beta$ unabhängigen Bestandteilen der verschiedenen Phasen befindlichen unter sich verschiedenen Bestandteile möge A betragen.

Jetzt betrachten wir eine denkbare Reaktion, woran einige in mehreren Phasen vorhandenen, unter sich aber verschiedenen Bestandteile beteiligt wären, sei es als auf einander einwirkende Körper, sei es als Produkte der Reaktion. Nach unserem Grundsatze entspricht wieder dieser und auch jeder ähnlicherweise denkbaren Reaktion eine thermodynamische Beziehung zwischen den Bestimmungsstücken der Zustände der einzelnen Phasen, welche Beziehung uns wiederum erlaubt, einen der an der Reaktion beteiligten Bestandteile als „abhängig“ zu betrachten. Sondern wir also auch jetzt wieder für jede denkbare Reaktion dieser Art einen der beteiligten Bestandteile von der Zählung aus, so behalten wir, wenn es im ganzen k solche Reaktionen giebt, schliesslich als Gesamtzahl der unabhängigen Bestandteile in den einzelnen Phasen:

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_\beta - k$$

und als Gesamtzahl der unter sich verschiedenen unabhängigen Bestandteile des Systems:

$$A - k.$$

Letztere Zahl nennen wir α.

Nach Obigem kann man die Zahl α für jedes beliebige System auch ganz einfach in folgender Weise erhalten:

Zähle die unter sich verschiedenen Bestandteile (Molekül-, Atomen- oder Ionengattungen) der sämtlichen Phasen des Systems. Bringe von der so erhaltenen Zahl in Abzug die Zahl der (unabhängigen) Reaktionen, welche zwischen verschiedenen Bestandteilen einer Phase oder verschiedener Phasen denkbar sind. Die übrig bleibende Zahl ist α.

§ 3. Der Beweis der Phasenregel.

Wir betrachten jetzt einen Satz von α Bestandteilen, zwischen denen keine Reaktionen mehr denkbar sind, „unabhängigen“ Bestandteilen des Systems also. Diese sind teilweise in mehreren Phasen gemeinschaftlich vorhanden. Es möge der erste derselben z. B. in p' Phasen vor-

kommen. Unter den Reaktionen, welche jetzt noch nicht in Betracht gezogen sind, weil sie sich nicht zwischen verschiedenen Bestandteilen abspielen würden, hat man die denkbaren Übergänge dieses ersten Bestandteils aus der ersten in jede andere jener p' Phasen zu nennen. Zwar sind auch Übergänge dieses Bestandteils zwischen anderen dieser p' Phasen denkbar, dieselben wären aber auch durch geeignete Kombination der schon genannten Übergänge zu realisieren und also neben diesen nicht als unabhängige Reaktionen zu bezeichnen.

Jeder dieser $(p'-1)$ denkbaren Übergänge, in Bezug auf die wiederum Gleichgewicht im System besteht, entspricht unserem Grundsatze gemäss wieder eine bestimmte Beziehung. Im ganzen giebt es

$$(p'-1)+(p''-1)+\ldots(p^{(\alpha)}-1)=p'+p''+\ldots p^{(\alpha)}-\alpha$$

Beziehungen dieser Art.

Nun ist aber offenbar $p'+p''+\ldots p^{(\alpha)}$ weiter nichts als die Gesamtzahl der unabhängigen Bestandteile in den einzelnen Phasen, also gleich:

$$n_1+n_2+\ldots+n_\beta-k. \tag{1}$$

Es ist demzufolge letztere Zahl (1) auch

$$\alpha + \text{der Zahl der eben erwähnten Beziehungen} \tag{2}$$

gleich zu setzen.

Die erwähnten Beziehungen sind thermodynamische Beziehungen zwischen den Bestimmungsstücken des Zustandes der einzelnen Phasen des Systems, kurz zwischen den Zustandsvariabeln des Systems. Es sind dies aber auch die einzigen thermodynamischen Beziehungen, welche noch zwischen den jetzt als unabhängig zu betrachtenden Zustandsvariabeln angenommen werden müssen, weil alle andere im System denkbare, unter sich und von den eben erwähnten Übergängen unabhängige Reaktionen schon in die Rechnung gezogen sind, um die Zahl der unabhängigen Zustandsvariabeln einzuschränken. Dabei betrachten wir nämlich, wie jetzt geboten ist, als unabhängige Zustandsvariabeln, neben den allen Phasen gemeinschaftlichen Werten von Temperatur und Druck, nur noch die Molenzahlenverhältnisse der unabhängigen Bestandteile in jeder Phase. Die Zahl dieser Zustandsvariabeln ist:

$$(n_1-1)+(n_2-1)+\ldots+(n_\beta-1)-k+2 \text{ oder:}$$
$$n_1+n_2\ldots+n_\beta-k-\beta+2. \tag{3}$$

Es erweist sich die Zahl (1) also auch gleich

$$\beta + \text{der Zahl der unabhängigen Zustandsvariabeln} - 2. \tag{4}$$

Es besteht also Gleichheit zwischen den Zahlen (2) und (4) oder, wenn

wir $Th.B$ nennen die Zahl der thermodynamischen Beziehungen zwischen den unabhängigen Zustandsvariabeln und V die Zahl dieser Zustandsvariabeln selber,

$$V - Th.B = 2 - (\beta - \alpha).$$

Dies ist als die meist allgemeine und als eine vollkommen scharfe Formulierung der Gibbsschen Phasenregel zu bezeichnen: die üblichen Formulierungen ergeben sich daraus unmittelbar.

Als einen Vorzug des hier gegebenen Beweises betrachte ich es, dass keine einzige Hypothese dazu angewandt zu werden brauchte, auch z. B. nicht die Hypothese[1], dass in einigen oder in allen Phasen des Systems alle Bestandteile, sei es auch in minimaler Quantität, vorhanden sind.

§ 4. Anwendungen.

Einige Beispiele der Anwendung, welche zu besonderen Bemerkungen Anlass geben, mögen noch folgen:

1. System: $CaCO_3$ fest | CaO fest | CO_2 gasf.

Zahl der Bestandteile 3

Zahl der denkbaren Reaktionen 1 : $CaCO_3 \leftrightarrows CaO + CO_2$

$$\alpha = 2$$
$$\beta = 3$$
$$V - Th.B = 1 : \text{Vollständiges Gleichgewicht.}$$

Die einzigen unabhängigen Zustandsvariabeln sind T und p.

2. System: NH_4Cl fest | NH_3, HCl gasf.

Zahl der Bestandteile 3

Zahl der denkbaren Reaktionen 1 : $NH_4Cl = (NH_3 + HCl)$

$$\alpha = 2$$
$$\beta = 2$$
$$V - Th.B = 2 : \text{Unvollständiges Gleichgewicht.}$$

Sind die Versuchsbedingungen derart, dass NH_4 und HCl im Dampfe in äquivalenter Menge vorhanden sind, so besteht ausserdem eine nicht-thermodynamische Beziehung zwischen den Zustandsvariabeln, nämlich diese, dass das Molenzahlenverhältnis dieser beiden Bestandteile, also $\frac{[NH_3]}{[HCl]}$, gleich 1 ist.

Nennen wir im allgemeinen die Gesamtzahl der thermodynamischen und anderweitigen Beziehungen zwischen den unabhängigen Zu-

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, S. 564.

standsvariabeln B, so ist hier $B = Th.B + 1$ und also in diesem Fall:

$$V - B = 1 \text{ : Vollständiges Gleichgewicht.}$$

3. System: H_2O fest | H_2O, KCl, $K^\cdot$, Cl' flüssig | H_2O gasf.:

Zahl der Bestandteile 4

Zahl der denkbaren Reaktionen 1 : $KCl = K^\cdot + Cl'$

$\alpha = 3$

$\beta = 3$

$$V - Th.B = 2 \text{ : Unvollständiges Gleichgewicht?}$$

Doch nicht! Denn es besteht wegen der Ionenladungen eine nicht-thermodynamische Beziehung $\frac{[K^\cdot]}{[Cl']} = 1$.

Es ist also wieder $B = Th.B + 1$ und $V - B = 1$, d. h. das System der drei Phasen bildet hier wieder ein vollständiges Gleichgewicht.

4. System: H_2O fest | H_2O, H_2SO_4, $H^\cdot$, SO''_4, HSO_4' flüssig | H_2O gasf.

Zahl der Bestandteile 5

Zahl der denkbaren Reaktionen 2 : $H_2SO_4 = H^\cdot + HSO'_4$

$\alpha = 3$ $HSO'_4 = H^\cdot + SO''_4$

$\beta = 3$

$$B = Th.B + 1, \text{ weil } [H'SO_4] + 2[SO''_4] = [H^\cdot]$$

$$V - B = 1 \text{ : Vollständiges Gleichgewicht.}$$

Dasselbe System ist, wenn man die mögliche Ionisation des Wassers in Betracht zieht, so zu behandeln:

System: H_2O fest | H_2O, H_2SO_4, $H^\cdot$, HSO'_4, SO''_4, OH' flüssig | H_2O gasf.

Zahl der Bestandteile 6

Zahl der denkbaren Reaktionen 3 : ausser der oben genannten auch

$\alpha = 3$ $H_2O = H^\cdot + OH'$

$\beta = 3$

$$B = Th.B + 1, \text{ weil } [HSO'_4] + 2[SO''_4] + [OH'] = [H^\cdot]$$

$$V - B = 1 \text{ : Vollständiges Gleichgewicht.}$$

Schliesslich, wenn man nichts von der Ionisation, noch von den wirklich vorhandenen Molekülgattungen wissen will — ist doch die (lauter thermodynamische) Phasenregel von Molekularhypothesen wesentlich unabhängig — und nur weiss, dass das System aus der Zusammenfügung von H_3SO_4 und H_2O entstanden ist, so kann man es etwa folgenderweise behandeln [1]):

[1]) Vergl. M. Planck, loc. cit. S. 164.

System: H, O, S fest | H, O, S flüssig | H, O, S gasf.

Zahl der Bestandteile 3
Zahl der denkbaren Reaktionen 0 [1])

$$\alpha = 3$$
$$\beta = 3$$

$B = Th.B + 1$, weil die Zahl der mit dem Wasser eingeführten H-Atomen das Doppelte ist der Zahl der mit dem Wasser eingeführten O-Atomen:

$$[H] - 2[S] = 2\{[O] - 4[S]\},$$

welche Beziehung zwischen den totalen Molenzahlen des ganzen Systems sich leicht umsetzen lässt in eine Beziehung zwischen Molenzahlenverhältnisse der einzelnen Phasen.

$V - B = 1$: Vollständiges Gleichgewicht.

[1]) Unter den denkbaren Reaktionen zwischen den vorhandenen (angenommenen) Bestandteilen sind offenbar nicht solche wie

$$H + 2O = H_2O$$

zu zählen, weil hieran ein nicht gezählter Bestandteil H_2O sich beteiligen würde.

Groningen, im November 1899.



Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

